

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

SUYANNE ANGIE LUNELLI BACHMANN

ESTUDO DA CARACTERIZAÇÃO E FUNCIONALIZAÇÃO DO RESÍDUO DE MALTE DE
UMA CERVEJARIA DO RIO GRANDE DO SUL PARA USO COMO ADSORVENTE NA
REMOÇÃO DE CAFEÍNA DE MATRIZES AQUOSAS

PORTO ALEGRE

2022

SUYANNE ANGIE LUNELLI BACHMANN

ESTUDO DA CARACTERIZAÇÃO E FUNCIONALIZAÇÃO DO RESÍDUO DE MALTE DE
UMA CERVEJARIA DO RIO GRANDE DO SUL PARA USO COMO ADSORVENTE NA
REMOÇÃO DE CAFÉINA DE MATRIZES AQUOSAS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial para obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Área de concentração: Fenômenos de Transporte e Operações Unitárias.

Orientadora: Prof^a. Dra. Liliana Amaral Féris

Coorientadora: Dra. Tatiana Calvete

PORTO ALEGRE

2022

A meus pais, Emildo e Zeni e ao meu querido
esposo, Leonardo, por acreditarem em mim e por
nunca me deixarem perder a fé.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul pelo incentivo a capacitação, que me concedeu o afastamento para dedicação exclusiva necessária para execução deste trabalho, em especial aos colegas Luiz e Marcelo, que viabilizaram parte deste trabalho através da disponibilidade da estrutura física e de recursos do *Campus* Feliz durante a pandemia de Covid-19.

Às extintas cervejarias Kalbach (Feliz-RS), em especial o mestre cervejeiro Paulo e o aluno Willian, e Irmãos Ferraro (Porto Alegre-RS), em especial o mestre cervejeiro Eduardo e o Sr. Rodrigo. Ambas as empresas forneceram o resíduo de malte, matéria-prima essencial para realização deste trabalho.

Aos professores e técnicos administrativos do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, em especial aos técnicos da Central Analítica Tatiana, Eduardo, Bruna e Caroline pelo auxílio na realização das análises e por estarem sempre dispostos a ajudar. Ao Patrício e à querida Doris, sempre tão atenciosos, solícitos, prestativos e carinhosos.

Ao grupo de pesquisa do LASOP pelas risadas, pela parceria e pelas valorosas contribuições prestadas a este trabalho, muito obrigada! Obrigada Júlia, Keila, Vanessa e Letícia. Também as queridas Fayola e a Betyna, alunas de iniciação científica que me auxiliaram no desenvolvimento deste trabalho, ainda que nossa experiência, juntas, tenha sido breve.

As minhas orientadoras Prof^a. Dra. Liliana Amaral Féris e Dra. Tatiana Calvete pela orientação, apoio, atenção e confiança a mim dedicados durante o meu Doutorado. Muito obrigada!

Aos professores Dr. Diego Estumano (UFPA) e Dra. Tânia Mara Pizzolato (Instituto de Química/UFRGS) pelas contribuições técnicas e auxílio no desenvolvimento deste trabalho.

A minha amiga e confidente de todas as horas Dra. Cristiane Inês Musa, por todos os conselhos, dedicação, apoio psicológico e tempo a mim destinados, principalmente durante essa fase tão importante da minha vida. Obrigada!

A minha amiga-irmã, Dra. Thiana Alexandra Sedrez, por quem tenho um carinho especial, que sempre se fez presente em todos os momentos que necessitei, ainda que à milhas de distância de onde eu me encontrava. Não tenho palavras para expressar minha gratidão.

Aos membros da banca pela disponibilidade e atenção empregados na avaliação deste trabalho.

Finalmente, a todos que direta ou indiretamente contribuíram para realização deste trabalho. Muito obrigada!

“Nunca tenha certeza de nada, porque a sabedoria começa com a dúvida.” (Sigmund Freud)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Justificativa	2
1.2. Objetivos.....	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
2.1. Micropoluentes emergentes: definição, impacto, ocorrência e aspectos legais	6
2.2. Cafeína	9
2.2.1. Métodos de tratamento alternativos para remoção de cafeína de matrizes aquosas.....	11
2.3. Princípios da adsorção.....	19
2.3.1. Adsorção em batelada: fatores interferentes	20
2.3.2. Estudo cinético.....	21
2.3.3. Estudos de equilíbrio de adsorção	24
2.3.4. Estudo termodinâmico.....	29
2.4 Resíduo de malte como adsorvente	30
2.5 Técnicas de regeneração do adsorvente.....	35
3. MATERIAIS E MÉTODOS	39
3.1 Materiais	39
3.1.1 Sólido adsorvente.....	39
3.1.2 Reagentes	39
3.1.3 Equipamentos.....	40
3.2 Métodos	40
3.2.1 Preparo dos adsorventes.....	41
3.2.2 Caracterização do adsorvente	43
3.2.3.1 Testes preliminares	45
3.2.3.2 Determinação das condições ótimas de adsorção.....	46
3.2.3.3 Estudos cinético e de isoterma	48
3.2.5.1 Amostragem da matriz real.....	50
3.2.5.2 Caracterização da matriz real	51
3.2.5.3 Descrição do processo de tratamento físico-químico da matriz real	52
3.2.5.4 Detecção de cafeína na matriz real	52
3.2.6 Análise Estatística	54
3.3 Tratamento e disposição de efluentes e resíduos	54
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
4.1 Caracterização dos adsorventes	55
4.2 Ensaio preliminares de adsorção.....	62
4.3 Limitações do método de detecção	64

4.4	Condições ótimas para de adsorção	66
4.5	Estudos cinéticos, de equilíbrio e termodinâmicos do processo de adsorção de cafeína.....	70
4.6	Proposta de mecanismo de adsorção da cafeína no AD-AC.....	77
4.7	Regeneração do adsorvente	79
4.8	Avaliação da eficiência do adsorvente na remoção de cafeína de uma matriz real 82	
5.	Análise das possibilidades de manejo, gestão e tratamento dos efluentes, emissões gasosas e resíduos provenientes do processo de síntese do adsorvente.....	86
6.	CONCLUSÃO	88
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	89
	REFERÊNCIAS	90
	APÊNDICE A.....	116
	APÊNDICE B.....	117
	APÊNDICE C.....	118

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Número de publicações sobre micropoluentes emergentes nos últimos 10 anos. Palavras-chave: <i>emerging pollutants</i> ; <i>aquatic environmental</i> ; <i>contaminants</i> . Data da consulta: 21 de setembro de 2022.	3
Figura 2 – Mapa de símbolos pontuais proporcionais com a distribuição das cervejarias no Brasil por município.	4
Figura 3 – Ilustração da dinâmica de adsorção de um soluto em adsorvente poroso.....	22
Figura 4 – Isotermas de adsorção em matriz aquosa segundo a classificação proposta por Giles.	24
Figura 5 – Classificação das isotermas de adsorção.	26
Figura 6 – Fluxograma da produção de cerveja.	31
Figura 7 – Técnicas de regeneração utilizadas em processos de adsorção.....	36
Figura 8 – Fluxograma com as rotas de preparo de cada adsorvente.....	42
Figura 9 – Imagem de satélite do ponto de amostragem de água bruta (30°2'49"S 51°13'58"O).	50
Figura 10 – Caixa extratora a vácuo com capacidade para 12 cartuchos para extração em fase sólida	53
Figura 11 – Resultados da análise termogravimétricas para os adsorventes AD-B e AD-A em atmosfera de ar sintético.....	56
Figura 12 – Espectros de absorção molecular no infravermelho para os adsorventes obtidos e seus respectivos grupos funcionais	57
Figura 13 – Distribuição do tamanho dos poros dos adsorventes.	60
Figura 14 – Micrografias com magnificação de 225 X.....	61
Figura 15 – Representação gráfica dos resultados da Difratometria de Raios-X.....	62
Figura 16 – Determinação realizada por espectrofotometria de absorção molecular na região do ultravioleta e visível para os filtrados dos respectivos adsorventes.	65
Figura 17 – Gráfico de pareto com as estimativas dos efeitos das variáveis do planejamento composto central	67
Figura 18 – Gráficos para análise da adequabilidade do ajuste do modelo, onde: (a) valores preditos x valores observados, (b) normal probabilístico e (c) resíduos brutos x valores observados.	68
Figura 19 – Superfície de resposta (a) e curvas de contorno (b) da eficiência de remoção da cafeína em função da concentração inicial e da dosagem de adsorvente para um valor fixo de pH de 4,1.....	69

Figura 20 – Gráficos da quantidade de cafeína adsorvida pelo adsorvente AD-AC em função do tempo de contato e comparação com os modelos cinéticos PPO, PSO e Elovich ($C_0 = 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (a), $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (b) e $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (c) dosagem de adsorvente = $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e pH natural)....	71
Figura 21 – Isotermas de adsorção e ajustes aos modelos de equilíbrio de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson, por regressão não linear para: (a): $15 \text{ }^\circ\text{C}$, (b), $25 \text{ }^\circ\text{C}$, (c) $35 \text{ }^\circ\text{C}$, (d) $45 \text{ }^\circ\text{C}$ e (e) $55 \text{ }^\circ\text{C}$	74
Figura 22 – Ilustração do possível mecanismo de adsorção da cafeína na superfície	78
Figura 23 – Espectros do FTIR do AD-AC antes e após da adsorção da cafeína ($C_0 = 60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; dosagem de $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; pH natural e $t=100\text{min}$).....	78
Figura 24 – Comparação entre as eficiências dos tipos de tratamento usados para regeneração do AD-AC saturado com cafeína, onde: (a) regeneração por ultrassom a 40 kHz e (b) regeneração por oxidação térmica a $285 \text{ }^\circ\text{C}$ em atmosfera de ar.	79
Figura 25 – Número de ciclos de adsorção/regeneração do AD-AC para as técnicas de regeneração por ultrassom (40 kHz , $2,5 \text{ min}$) e por oxidação térmica ($285 \text{ }^\circ\text{C}$, 60 min , ar)..	80
Figura 26 – Fluxograma do processo de síntese do AD-AC com destaque para as etapas que geram efluentes, resíduos e emissões gasosas.....	86

LISTA DE QUADROS E TABELAS

Quadro 1 – Estrutura química, nomenclatura oficial e propriedades da cafeína.....	10
Quadro 2 – Equações e parâmetros dos principais modelos cinéticos de adsorção.	23
Quadro 3 – Principais modelos de isotermas utilizados para representação matemática do equilíbrio de adsorção e seus respectivos parâmetros.....	27
Quadro 4 – Denominação e características dos tratamentos empregados para funcionalização.	42
Quadro 5 – Relação das produções bibliográficas obtidas a partir deste trabalho.	118
Tabela 1 – Diretrizes estatutárias para diferentes poluentes de acordo com os principais órgãos reguladores internacionais.	8
Tabela 2 – Resumos dos principais estudos de adsorção de cafeína de matrizes aquosas.	14
Tabela 3 – Concentração inicial, comprimento de onda da máxima absorção dos diferentes adsorvatos e metodologias utilizados no desenvolvimento do trabalho.	45
Tabela 4 – Fatores e respectivos níveis utilizados no planejamento experimental para a adsorção de cafeína.	47
Tabela 5 – Resultados do pHPCZ para os diferentes adsorventes.	55
Tabela 6 – Valores de área superficial específica (ABET) e volume de poros (Vp) para adsorventes obtidos a partir do resíduo de malte como precursor.	59
Tabela 7 – Eficiência de adsorção para os diferentes adsorvatos utilizados nos ensaios preliminares de adsorção.....	63
Tabela 8 – Dados obtidos a partir do planejamento composto central para os valores reais das variáveis independentes na adsorção de cafeína com AD-AC.....	66
Tabela 9 – Análise de variância dos dados experimentais obtidos a partir do planejamento composto central, a um nível de significância (α) de 0,05.	67
Tabela 10 – Teste de verificação das condições ótimas de adsorção de cafeína em AD-AC.	70
Tabela 11 – Parâmetros dos ajustes dos modelos PPO, PSO e Elovich aos dados experimentais da cinética de adsorção da cafeína em AD-AC.....	72
Tabela 12 – Parâmetros de equilíbrio dos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson ajustados aos dados experimentais para a adsorção de cafeína em AD-AC, nas temperaturas de 15 °C, 25 °C, 35 °C, 45 °C e 55 °C.....	75
Tabela 13 – Área superficial específica e volume de poros do AD-AC a cada ciclo de adsorção/regeneração.	81
Tabela 14 – Efeito da dosagem de $[Al_2(SO_4)_3] \cdot 14-18H_2O$ no pH, na remoção de turbidez e na atenuação das absorbâncias a 254 nm e 436 nm.....	82
Tabela 15 – Caracterização físico-química da água bruta, após tratamento físico-químico e após a adsorção nas condições ótimas	84

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIC	<i>Akaike Information Criterion</i>
AIC _c	<i>Corrected Akaike Information Criterion</i>
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BIC	<i>Bayesian Information Criterion</i>
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
CAF	Cafeína
CAG	Carvão Ativado Granular
CAP	Carvão Ativado em Pó
CAS	<i>Chemical Abstracts Service</i>
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CFA	Compostos Farmaceuticamente Ativos
CGTRQ	Centro de Gestão e Tratamento de Resíduos Químicos
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DRX	Difratometria de Raios-X
EC	<i>Europe Commission</i>
EFS	Extração em Fase Sólida
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
EUA	Estados Unidos da América
FT-IR	<i>Fourier-Transform Infrared Spectroscopy</i>
FUNASA	Fundação Nacional de Saúde
HDL	Hidróxidos Duplos Lamelares
HPLC – MS/MS	<i>High Performance Liquid Chromatography coupled to Mass Spectrometry</i>
HPLC – MS/UV	<i>High Performance Liquid Chromatography coupled to Mass Spectrometry and Ultraviolet</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NRMMC	<i>Natural Resource Management Ministerial Council</i>
NTU	<i>Nephelometric Turbidity Unit</i>
PCZ	Ponto de Carga Zero
POA	Processos Oxidativos Avançados

POP	Poluentes Orgânicos Persistentes
PPO	Pseudo-primeira ordem
PSO	Pseudo-segunda ordem
TGA	<i>Thermogravimetric Analysis</i>
UATR	<i>Universal Attenuated Total Reflectance</i>
UHPLC-qTOF- MS	<i>Ultra-High Performance Liquid Chromatography-quadrupole to Time-Of- Flight Mass Spectrometry</i>
UV-Vis	Ultravioleta e Visível
WHO	<i>World Health Organization</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

A_{BET}	área superficial específica pelo método BET ($m^2 \cdot g^{-1}$)
A_0	absorbância inicial (adimensional)
A_f	absorbância final (adimensional)
α	nível de significância estatística
α_R	constante de Redlich-Peterson ($L \cdot mg^{-1}$) ^b
b	comprimento do caminho óptico (cm)
β	constante que representa a extensão da cobertura da superfície (adimensional)
β_0	constante do modelo polinomial de segunda ordem
β_i	coeficiente linear do modelo polinomial de segunda ordem
β_{ii}	coeficiente quadrático do modelo polinomial de segunda ordem
β_{ij}	coeficiente do produto de interação do modelo polinomial de segunda ordem
b	expoente da equação de Redlich-Peterson (adimensional)
C_0	concentração inicial de soluto ($mg \cdot L^{-1}$)
C_e	concentração de soluto no equilíbrio ($mg \cdot L^{-1}$)
C_t	concentração de soluto no tempo t ($mg \cdot L^{-1}$)
ΔG^0	variação da energia livre de Gibbs padrão ($J \cdot mol^{-1}$)
ΔH^0	variação da entalpia padrão ($J \cdot mol^{-1}$)
ΔS^0	variação da entropia padrão ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)
ε	absortividade molar em $L \cdot (cm \cdot mol)^{-1}$
γ	coeficiente de atividade (adimensional)
g	parâmetro de Sips que caracteriza a heterogeneidade do sistema (adimensional)
k	número de fatores estudados no planejamento experimental
K_e^0	constante adimensional de equilíbrio termodinâmico
K_g	constante empírica genérica obtida a partir das isotermas de adsorção ($L \cdot mol^{-1}$)
K_L	constante de Langmuir ($L \cdot mg^{-1}$)
K_F	constante de Freundlich ($mg^{1-n} \cdot L^{1/n} \cdot g^{-1}$)
K_R	constante de Redlich-Peterson ($L \cdot mg^{-1}$)
K_S	constante de equilíbrio de Sips ($L \cdot mg^{-1}$)
k_1	constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1})
k_2	constante da taxa de adsorção de pseudosegunda ordem ($g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$)
m_c	massa da cápsula vazia (g)
m_i	massa inicial da cápsula com a amostra (g)
m_f	massa final da cápsula com a amostra após a secagem (g)

MM	massa molar (g mol^{-1})
n	coeficiente de afinidade de Freundlich (adimensional)
q_e	quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1})
q_L	capacidade máxima de adsorção do modelo de Langmuir ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
$q_{m\acute{a}x}$	Capacidade máxima de adsorção experimental ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
q_s	capacidade máxima de adsorção do modelo de Sips ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
q_t	quantidade adsorvida no em um tempo t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
R	constante universal dos gases ideais ($8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)
R^2	coeficiente de determinação
R^2_{ajd}	coeficiente de determinação ajustado
T	temperatura (K)
t	tempo (min)
V	volume de solução (L)
V_p	volume de poros ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)
w	massa de adsorvente (g)
x	nível da variável independente (fator) do modelo polinomial de segunda ordem
Y	variável dependente do modelo polinomial de segunda ordem

RESUMO

O estudo da remoção de micropoluentes emergentes tem sido objeto de pesquisas científicas devido à preocupação com seus possíveis impactos na saúde e no ambiente. A cafeína é considerada o poluente mais representativo dos compostos farmacologicamente ativos, sendo um importante indicador de contaminação antropogênica. Uma das técnicas que pode ser utilizada para sua remoção é a adsorção e, embora seja uma técnica muito utilizada, apresenta limitações em relação ao custo e à regeneração do adsorvente aplicado. Nesse sentido, os biossorventes, especialmente os resíduos agroindustriais, têm se mostrado como uma alternativa em potencial para aplicação, por serem abundantes e de baixo custo. Considerando que o Brasil é o terceiro maior produtor de cerveja do mundo, com um crescimento acumulado de mais de 35% na última década, este trabalho tem por objetivo a caracterização e a funcionalização de um resíduo de malte de cervejaria, visando melhorar suas propriedades adsorptivas para remoção de cafeína de matrizes aquosas. Testes preliminares também consideraram outros compostos, como o azul de metileno, vermelho reativo 120, cromo hexavalente e os íons fosfato e amônio. Para tanto, foram realizados três tipos de tratamento para funcionalização do adsorvente bruto: químico, térmico e combinado. Os adsorventes foram caracterizados por determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ}), termogravimetria (TGA), espectroscopia de absorção molecular no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), determinação da área superficial específica e do volume de poros, difratometria de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). O adsorvente que apresentou a melhor eficiência de adsorção foi selecionado para os estudos cinéticos, de equilíbrio e termodinâmico. As condições ótimas de adsorção foram determinadas pelo método da superfície de resposta (MSR) considerando-se as variáveis: pH (2 – 10), dosagem de adsorvente (2 – 20 $g \cdot L^{-1}$) e concentração inicial de cafeína (6 – 80 $mg \cdot L^{-1}$). A partir dos resultados obtidos, uma proposta de mecanismo para o processo de adsorção de cafeína foi apresentada e discutida. Por fim, foi verificada a possibilidade de regeneração do adsorvente, através das técnicas de ultrassom e de oxidação térmica. Os resultados indicaram que o tratamento combinado (químico + térmico) foi capaz de aumentar a área superficial do adsorvente de inferior a 1 $m^2 \cdot g^{-1}$ para 147 $m^2 \cdot g^{-1}$ e melhorar a eficiência de adsorção de cafeína em mais de 90%, resultando em concentrações residuais inferiores a 1 $mg \cdot L^{-1}$. A maior eficiência de adsorção foi obtida para uma concentração inicial de cafeína de 60 $mg \cdot L^{-1}$, uma dosagem de adsorvente de 20 $g \cdot L^{-1}$ e pH natural ($4,10 \pm 0,10$). Os dados experimentais se ajustaram melhor aos modelos cinéticos de Pseudo-segunda Ordem (PSO) e de Elovich, enquanto os dados experimentais de equilíbrio se adequaram ao modelo híbrido de Sips. Os dados termodinâmicos indicam que o processo de adsorção de cafeína na superfície do adsorvente foi exotérmico e espontâneo para a faixa de temperatura avaliada

(35 a 55 °C). Dadas as evidências encontradas neste trabalho, a adsorção de cafeína na superfície do adsorvente se dá por meio de interações envolvendo ligações hidrogênio. A oxidação térmica foi eficiente para a regeneração do adsorvente, possibilitando seu uso por oito ciclos consecutivos. Por fim, os resultados obtidos para uma matriz real mostram que a aplicação da adsorção como etapa complementar ao tratamento físico-químico foi capaz de promover melhoras substanciais na qualidade da água, principalmente na redução da alcalinidade, condutividade, carbono inorgânico e cafeína.

Palavras-chave: micropoluentes, cafeína, adsorção, resíduo de malte, funcionalização

ABSTRACT

The study of the emerging micropollutants removal has been the scientific research object due to the possible impacts on health and the environment. Caffeine is considered the most representative pollutant of pharmaceutically active compounds, being an important anthropogenic contamination indicator. Adsorption can be used for its removal and although it is very employed, still has limitations in terms of cost and adsorbent regeneration. In this sense, biosorbents, especially agro-industrial wastes, are a potential alternative as they are abundant and cheap. Brazil is the third-largest beer producer in the world, with an accumulated growth of more than 35% in the last decade. Thus, the aim work is to characterize and functionalize Brewery Spent Grain (BSG) to improve its adsorptive properties for caffeine removal from aqueous matrices. Preliminary assays also considered other compounds: methylene blue, reactive red 120, hexavalent chromium, and phosphate and ammonium ions. For that, three types of treatment were performed to functionalize the raw adsorbent: chemical, thermal, and combine. The adsorbents were characterized by determination of the point of zero charge (pHPZC), thermogravimetry (TGA), molecular absorption spectroscopy in Fourier Transform Infrared (FT-IR), specific surface area and pore volume, X-ray diffractometry (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The adsorbent that showed the best adsorption performance was selected for kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. The optimal adsorption conditions were determined by the response surface method (RSM) considering the variables: pH (2 – 10), adsorbent dosage (2 – 20 g L⁻¹), and caffeine initial concentration (6 – 80 mg L⁻¹). A mechanism proposal for caffeine adsorption is also presented and discussed. Finally, the regeneration possibility of the best adsorbent was verified through ultrasound and thermal oxidation techniques. The results indicate that the combined treatment (chemical and thermal) was able to improve the raw adsorbent surface area from less than 1 m² g⁻¹ to 147 m² g⁻¹ and the caffeine adsorption performance by more than 90%, reaching residual concentrations below 1 mg L⁻¹. The higher adsorption efficiency was obtained for an initial caffeine concentration of 60 mg L⁻¹, an adsorbent dosage of 20 g L⁻¹, and at natural pH (4.10 ± 0.10). The kinetic models that best fit the experimental data were the pseudo second-order (PSO) and Elovich models. The model that best fitted the experimental equilibrium data was the Sips hybrid model. The thermodynamic data indicate that the caffeine adsorption process on the adsorbent surface was exothermic and spontaneous for the temperature range evaluated (35 to 55 °C). Given the evidence found in this work, the caffeine adsorption on the surface of the adsorbent occurs through interactions involving hydrogen bonds. Thermal oxidation was efficient for the adsorbent regeneration, allowing its use for eight consecutive cycles. Finally, the results obtained for a real matrix show that the adsorption application as a complementary step to the physical-chemical treatment was able to promote substantial

improvements in water quality, mainly in the reduction of alkalinity, conductivity, inorganic carbon, and caffeine.

Keywords: micropollutants, caffeine, adsorption, brewery spent grain, functionalization

1. INTRODUÇÃO

A detecção de micropoluentes orgânicos em água vem ganhando destaque no âmbito da pesquisa científica, alertando para possíveis efeitos nocivos que essas substâncias podem provocar na saúde e no ambiente (VETTORELLO *et al.*, 2017). Micropoluentes são definidos como substâncias presentes em baixíssimas concentrações ($\mu\cdot\text{L}^{-1}$ ou $\eta\cdot\text{L}^{-1}$) em matrizes aquosas e de toxicidade relativamente desconhecida aos organismos aquáticos e terrestres.

São classificados como micropoluentes: fármacos, agrotóxicos, repelentes e hormônios naturais e sintéticos, dentre outras substâncias químicas amplamente utilizadas pela sociedade. A ocorrência dessas substâncias é maior em meios aquáticos do que no ar e no solo, por constituir a principal via de contaminação dessas substâncias no ambiente (VETTORELLO *et al.*, 2017). A cafeína é considerada o poluente mais representativo dos compostos farmacologicamente ativos (CFA) e um indicador de contaminação antropogênica, sem fontes biogênicas em potencial. Portanto, foi selecionada como micropolvente de estudo deste trabalho.

A utilização de tecnologias convencionais de tratamento de água, como a coagulação, floculação, filtração, lodos ativados, dentre outras, apresentam eficiência limitada na remoção desses micropoluentes do meio aquoso (FROEHNER *et al.*, 2011; STACKELBERG *et al.*, 2007). Essas técnicas não removem os micropoluentes em sua totalidade e, sendo assim, a busca por metodologias capazes de remover de forma eficaz esse tipo de contaminante se faz necessária.

Diferentes tecnologias de tratamento têm sido empregadas na remoção de micropoluentes de matrizes aquosas, a destacar: processos oxidativos avançados (KRISHNAN *et al.*, 2021; RAJ *et al.*, 2021), biorremediação (SAEED *et al.*, 2022), processos de separação por membranas (HUANG *et al.*, 2019) e adsorção (BANDURA *et al.*, 2021). Frente às tecnologias supracitadas, a adsorção tem se destacado devido à facilidade operacional, baixa geração de resíduos sólidos e elevada eficiência de remoção, em especial no caso de efluentes com baixa concentração de poluentes (EVGENIDOU; KONSTANTINOU; LAMBROPOULOU, 2015; ZHUO *et al.*, 2017).

A seleção de um adsorvente adequado é o primeiro passo no desenvolvimento de um processo de adsorção (RUTHVEN, 1984). São utilizados diferentes materiais adsorventes, que podem ser de origem natural ou sintética. Apesar da grande variedade de adsorventes disponíveis, os carvões ativados ainda são os mais utilizados nos processos de adsorção, devido à elevada área superficial, grande volume de poros e química de superfície. Entretanto, carvões ativados de boa qualidade são caros. Adicionalmente, o aumento da demanda e os custos relacionados à sua regeneração tem inflacionado o preço desse material (GVR, 2018; SOPHIA A.; LIMA, 2018; THUE *et al.*, 2017).

Os biossorventes têm se mostrado alternativas promissoras, em especial os resíduos agroindustriais, que estão presentes em grandes volumes no ambiente, apresentam baixo custo e requerem pouco processamento frente a outros adsorvente (PYRZYNSKA, 2019). Diante desse contexto, o resíduo de malte desperta interesse, uma vez que o Brasil é o terceiro maior produtor mundial de cerveja, atrás apenas da China e dos Estados Unidos da América (EUA), apresentando um crescimento de produção acumulado de 35% na última década (KIRIN HOLDINGS COMPANY, 2018). O aumento na produção de cerveja também impacta na quantidade de resíduo gerado e, conseqüentemente, numa maior preocupação com os impactos ambientais oriundos dessa atividade. Estima-se que os grãos de malte usados representem 85% de todo o resíduo sólido resultante do processo (MUSSATTO, 2009).

Diante do exposto, este trabalho visa contribuir para a minimização de efeitos potencialmente toxicológicos de micropoluentes emergentes no ambiente aquático, por meio do uso da tecnologia de adsorção como proposta alternativa e complementar ao tratamento de matrizes aquosas e, simultaneamente, contribuir para disposição adequada do resíduo de malte, convertendo-o em um material com valor agregado.

1.1. Justificativa

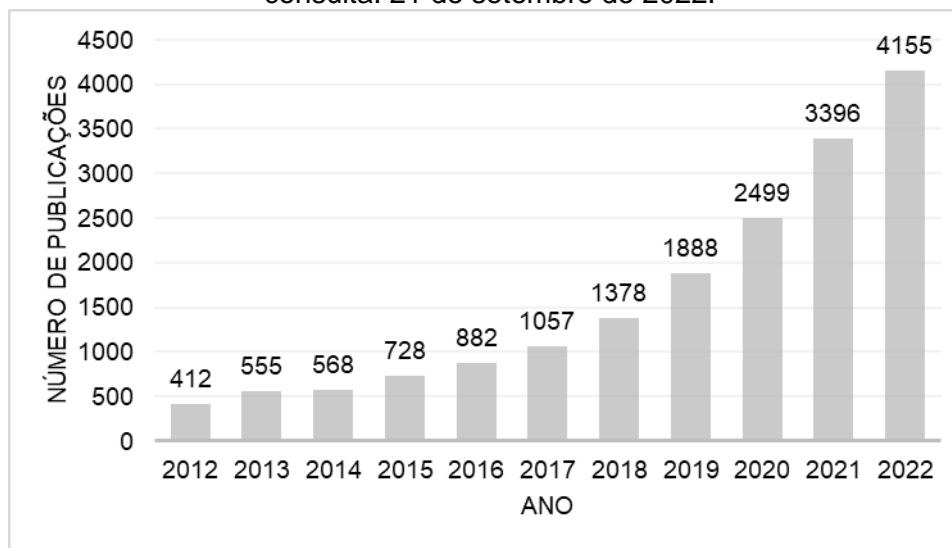
A principal motivação deste trabalho é dada em razão da preocupação ambiental em relação aos efeitos de micropoluentes na saúde humana e no ambiente. Fatores como crescimento populacional, elevação do poder aquisitivo, aumento da longevidade da população e facilidade de acesso a medicamentos têm contribuído para o incremento no consumo dessas substâncias (DOGAN *et al.*, 2020; KOVALAKOVA *et al.*, 2020). A Figura 1 mostra o incremento no número de pesquisas relacionadas aos micropoluentes emergentes, evidenciando o interesse dos pesquisadores no âmbito da pesquisa científica. Conforme pode se observar, o número de publicações já ultrapassa mais da metade dos estudos publicados em todo o ano de 2021, o que demonstra que a temática central deste trabalho é de grande relevância.

A cafeína foi o poluente elencado para realização deste trabalho, por ser considerada o poluente mais representativo dos compostos farmacologicamente ativos e, por sua origem no meio aquático ser essencialmente antropogênica, sendo, portanto, um indicador importante de contaminação por esgoto doméstico. Sua presença em meio aquoso também é um forte indício de que a matriz aquosa está comprometida por outras classes de micropoluentes, especialmente fármacos.

Embora a técnica de adsorção seja bastante consolidada em relação à eficiência e facilidade operacional, demonstrando potencial para a remoção de micropoluentes de

matrizes aquosas, ainda apresenta limitações relacionadas ao custo, à regeneração do adsorvente aplicado e à disponibilidade limitada de recursos naturais. Nesse sentido, os biossorventes têm se mostrado como uma alternativa em potencial, especialmente os resíduos agroindustriais, por serem abundantes e baratos.

Figura 1 – Número de publicações sobre micropoluentes emergentes nos últimos 10 anos. Palavras-chave: *emerging pollutants*; *aquatic environmental*; *contaminants*. Data da consulta: 21 de setembro de 2022.



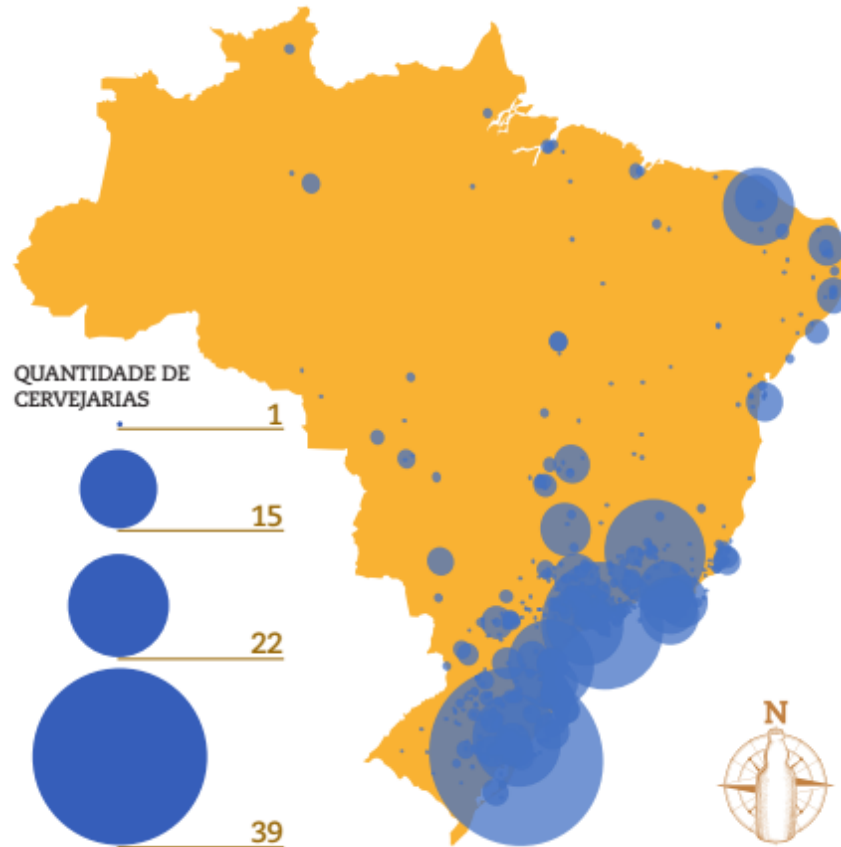
Fonte: base de dados ScienceDirect (2022)

O resíduo de malte, que há pouco mais de uma década era considerado uma *commodity* sem valor comercial, surge como matéria-prima em potencial, devido ao desenvolvimento crescente da atividade cervejeira. De acordo com o Anuário da Cerveja de 2020 (MAPA, 2020), o Brasil possui um total de 1383 cervejarias, das quais 258 estão concentradas no estado do Rio Grande do Sul (RS). Em números absolutos, o RS fica atrás apenas do estado de São Paulo (SP). Porto Alegre possui 40 cervejarias registradas, sendo a cidade brasileira com o maior número de cervejarias do país. Também cabe ressaltar que dentre os dez municípios brasileiros com maior densidade cervejeira (nº de cervejarias/nº de habitantes), nove são gaúchos, demonstrando a importância da atividade cervejeira para o estado do RS. A Figura 2 mostra a distribuição das cervejarias no Brasil por município.

Na Figura 2, todos os municípios produtores de cerveja são contemplados com o grau mínimo de expressão dos símbolos e seu raio aumenta proporcionalmente ao número de cervejarias registradas, sendo que as regiões Sul e Sudeste concentram a maior parte delas. Adicionalmente, estima-se que sejam produzidos cerca 14.000.000 kL de cerveja por ano no Brasil (KIRIN HOLDINGS COMPANY, 2018). Considerando que são gerados em média 20 kg de resíduo de malte para cada 100 L de cerveja produzido (MUSSATTO, 2009), estima-se

que um montante de cerca de 2.800.000 de toneladas de resíduos sejam produzidas a cada ano no Brasil.

Figura 2 – Mapa de símbolos pontuais proporcionais com a distribuição das cervejarias no Brasil por município.



Fonte: MAPA (2019)

1.2. Objetivos

O presente trabalho teve por objetivo realizar um estudo da funcionalização e do uso do resíduo de malte de uma cervejaria como adsorvente na remoção de cafeína de matrizes aquosas. Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- produzir, caracterizar e testar adsorventes funcionalizados a partir do resíduo de malte *in natura*;
- determinar as condições operacionais ótimas do processo de adsorção em batelada: pH do meio, dosagem de adsorvente e tempo de contato, através do método de superfície de resposta (MSR);

- c) compreender o mecanismo de adsorção através do ajuste de dados experimentais para diferentes condições operacionais utilizando modelos cinéticos e de isothermas já conhecidos para o adsorvente que apresentar a melhor eficiência de remoção;
- d) avaliar a possibilidade de regeneração pelos métodos de ultrassom e de oxidação térmica do adsorvente que apresentar a melhor eficiência de remoção;
- e) aplicar as melhores condições obtidas nos testes de adsorção para remoção de cafeína de uma matriz real.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentada uma breve contextualização dos micropoluentes emergentes, que engloba a definição, os impactos, as fontes potenciais e a evolução dos aspectos legais. No âmbito da adsorção serão apresentados os princípios básicos relacionados ao estudo do processo da adsorção, a relevância do resíduo de malte como adsorvente, os principais parâmetros que afetam a eficiência de adsorção, bem como os fundamentos teóricos dos principais modelos que descrevem o comportamento cinético, de equilíbrio e termodinâmicos do processo de adsorção. Por fim, serão abordadas as técnicas de regeneração de adsorventes pertinentes a este trabalho.

2.1. Micropoluentes emergentes: definição, impacto, ocorrência e aspectos legais

Os micropoluentes são compostos orgânicos classificados em poluentes orgânicos persistentes (POPs) e micropoluentes orgânicos emergentes (VELLA E MUNDER, 1993 apud VETTORELLO *et al.*, 2017) e podem ser de origem antropogênica ou natural (KUMAR PARIDA *et al.*, 2021; LUO *et al.*, 2014). Os POPs são caracterizados por serem persistentes no ambiente, altamente resistentes à biodegradação, acumularem-se nos tecidos adiposos dos seres vivos e apresentarem toxicidade aguda (em curto prazo) e crônica (em longo prazo), mesmo em baixas concentrações (BILA; DEZOTTI, 2007). Os micropoluentes emergentes, por sua vez, receberam essa denominação, pois sua detecção só foi possível com o aprimoramento das técnicas de determinação analíticas. Eles se encontram presentes em concentrações da ordem de $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ e $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, o que dificulta sua detecção no meio aquático, e os efeitos adversos nos organismos vivos ainda são desconhecidos (BILA; DEZOTTI, 2007; DOGAN *et al.*, 2020; RICHARDSON, 2007).

A Agência de Proteção Ambiental (*Environmental Protection Agency - EPA*) dos EUA define poluentes emergentes como novos compostos químicos, sem estatuto regulamentar, cujo impacto sobre o ambiente e a saúde humana são pouco compreendidos (USEPA, 2022). São classificados como micropoluentes emergentes os fármacos, agrotóxicos, pesticidas, hormônios naturais e sintéticos, produtos de higiene pessoal e outras substâncias químicas amplamente utilizadas pela sociedade (RAMÍREZ-MALULE; QUIÑONES-MURILLO; MANOTAS-DUQUE, 2020). A ocorrência dessas substâncias é maior em ambientes aquáticos e esses constituem a principal via de contaminação dos micropoluentes no ambiente (VETTORELLO *et al.*, 2017).

Os impactos ambientais variam de acordo com cada classe de substância. Diferentes aspectos toxicológicos têm sido relatados, já que a combinação de diferentes substâncias

pode resultar em efeitos de toxicidade mais acentuados do que os observados para os compostos isolados (DE CARVALHO *et al.*, 2009; KOVALAKOVA *et al.*, 2020). Alguns micropoluentes são capazes de provocar dependência física ou psíquica (BARCELLOS *et al.* 2011), desregular o sistema endócrino humano e animal, causar doenças associadas aos sistemas reprodutores, disfunções na tireoide e alterações neurológicas (DE CARVALHO *et al.*, 2009), bem como causar efeitos ecotoxicológicos agudos e crônicos no ambiente aquático, mesmo estando presentes em baixas concentrações (ALMEIDA *et al.* 2005). Embora os efeitos agudos sejam pouco prováveis, devido às baixas concentrações, os organismos aquáticos ficam expostos aos contaminantes durante todo o seu ciclo de vida, podendo induzir efeitos crônicos (KOVALAKOVA *et al.*, 2020; KUMAR PARIDA *et al.*, 2021).

De acordo com Souza e Féris (2016) e Kumar Parida *et al.* (2021), as principais fontes que contribuem para o aporte de poluentes emergentes no meio aquático são os aterros sanitários e industriais, através do lixiviado contaminado decorrente do descarte incorreto de medicamentos, de efluentes hospitalares e industriais provenientes de indústrias farmacêuticas, de polímeros e de produtos de higiene, esgoto sanitário e atividade pecuária, através da excreção de fármacos, na forma do composto original e de seus metabólitos e atividades agrícolas, por meio do uso de agrotóxicos e pesticidas que percolam através do solo, atingindo o lençol freático.

Diante da ocorrência de diferentes poluentes no ambiente aquático, frente aos riscos ecotoxicológicos já reportados, diferentes organizações em todo o mundo vêm estabelecendo diretrizes para mitigar seus efeitos tóxicos. Na Tabela 1 é mostrado o limite máximo permitido em corpos hídricos de algumas substâncias definidas como prioritárias pelos principais órgãos reguladores ambientais mundiais.

Observa-se, na Tabela 1, que alguns limites estabelecidos de acordo com as Diretrizes Australianas para Reciclagem de Água não são muito restritivos, quando comparados aos limites estabelecidos pela Comissão Europeia e recomendados pela Organização Mundial de Saúde. De acordo com Kumar Parida *et al.* (2021), isso ocorre, possivelmente, devido à insuficiência de dados sobre a ocorrência, o comportamento no ambiente aquático e pela dificuldade de realizar um monitoramento regular dos poluentes.

As diretrizes em relação à qualidade das águas superficiais variam entre os países, podendo ser distintas, inclusive, internamente. Nos EUA, por exemplo, cada Estado possui autonomia legal para definir suas próprias diretrizes, dificultando a comparação e, por isso, estas não são listadas na Tabela 1. Entretanto, a EPA é responsável pela qualidade da água potável em todo o território estadunidense e tem publicado e atualizado as listas de contaminantes potencialmente perigosos como, bisfenol-A, 17- α etinil estradiol, 17- β estradiol, eritromicina, nonilfenol, malation dentre outros. Esses contaminantes, atualmente, não estão

sujeitos a nenhuma regulamentação, entretanto, verifica-se sua ocorrência em sistemas públicos de água (USEPA, 2016, 2021).

Tabela 1 – Diretrizes estatutárias para diferentes poluentes de acordo com os principais órgãos reguladores internacionais.

Contaminante	Diretrizes estatutárias (ng·L ⁻¹)		
	EC ^a	NRMMC ^b	WHO ^c
Paracetamol		175.000	
Diclofenaco	10		
Ciprofloxacina	89	250.000	
Eritromicina	90	17.500	
Amoxicilina	78		
Trimetropim		70.000	
Norfloxacina		400.000	
Nonilfenol	200		30
Tetraciclina		105.000	
Carbamazepina		100.000	
17- α -etinilestradiol	0,035		
17- β estradiol	0,4	175	1
Iohexol		720.000	
Ipromida		750.000	
Iopamidol		400.000	
Tris(2-carboxietil)fosfina		1.000	
Cafeína		350	
Codeína		50.000	
Bisfenol-A	250	200.000	10
Diazinon		3.000	
Malation		900	900.000
Mecoprop			10.000
Diuron	180	200	

Tabela elaborada pela autora (2022).

^aValores estabelecidos de acordo com as diretivas da Comissão Europeia (*Europe Commission – EC*)(2008/105/EC; 2013/39/EC; 2015/495/EC; 2018/840/EC; 2020/2184/EC)

^bDiretrizes australianas para reciclagem de água de acordo com o Conselho Ministerial de Gestão de Recursos Naturais (*Natural Resource Management Ministerial Council - NRMMC*) (NRMMC, 2008).

^cValores recomendados pela Organização Mundial de Saúde (*World Health Organization – WHO*) (2020/2184/EC; WHO, 2017).

No Brasil, a classificação de corpos hídricos, bem como as condições, os parâmetros, padrões e as diretrizes para gestão do lançamento de efluentes, de qualquer fonte poluidora, em corpos de água receptores são estabelecidas pelas Resoluções 357/2005 e 430/2011 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) (BRASIL, 2011). Entretanto, apesar das resoluções estabelecerem limites para os parâmetros físicos, biológicos e químicos, considerando alguns poluentes orgânicos, como pesticidas e hidrocarbonetos, ainda não há requisitos legais específicos que envolvem os micropoluentes emergentes. Situação similar é observada para a água de abastecimento. O Ministério da Saúde, por meio da Portaria 888/21 altera o Anexo XX da Portaria de consolidação GM/MS nº 5, de 28 de setembro de 2017, que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para

consumo humano e seu padrão de potabilidade (BRASIL, 2017, 2021). O documento estabelece as diretrizes para determinadas substâncias químicas que representam riscos à saúde, mas que estão limitadas à exigência de monitoramento de metais pesados, organoclorados, agrotóxicos e alguns metabólitos que podem oferecer riscos à saúde. Das substâncias relacionadas na Tabela 1, apenas o Malation e o Diuron estão previstos no monitoramento, com concentração máxima permitida de $60 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ e $20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente.

É importante destacar que, apesar dos avanços e dos esforços de muitos países em relação ao monitoramento de micropoluentes emergentes, controlar sua presença na água não é suficiente para garantir a proteção do ambiente. É necessário investir em recursos humanos e materiais, que garantam a fiscalização efetiva da qualidade dos efluentes gerados pelos diferentes processos, bem como em tecnologias para melhorar a eficiência dos sistemas de tratamento de efluentes.

2.2. Cafeína

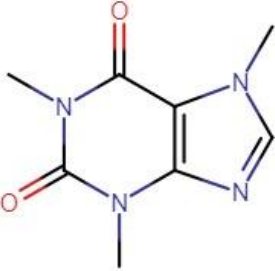
A cafeína (CAF), cuja estrutura química e propriedades são apresentadas no Quadro 1, é um composto alcaloide, da classe das metilxantinas, presente em mais de 60 espécies de plantas, sendo também um importante ingrediente de uma ampla variedade de alimentos e bebidas, como café, refrigerantes, chás, chocolate, doces e sobremesas lácteas (NEHLIG; DAVAL; DEBRY, 1992; RIGUETO *et al.*, 2020; TORRELLAS *et al.*, 2015; TRAN *et al.*, 2017; ZARRELLI *et al.*, 2014). É um composto de grande relevância farmacêutica, que reduz a fadiga física e restaura o estado de alerta, sendo empregada, principalmente, como estimulante cardíaco, cerebral, respiratório e como diurético. Alternativamente, também potencializa a ação de alguns analgésicos usados para tosse, resfriado e dor de cabeça (BUERGE *et al.*, 2003; DICTIONARY OF DRUGS, 2020; LI, 2014; PAÍGA; DELERUE-MATOS, 2017).

Estima-se que o consumo médio de cafeína esteja entre 70 a 400 mg por pessoa por dia, variando de acordo com o país (BUERGE *et al.*, 2003; CHEN *et al.*, 2002; GOKULAKRISHNAN; CHANDRARAJ; GUMMADI, 2005; ZARRELLI *et al.*, 2014). No Brasil, o consumo médio é de $200 \text{ mg}\cdot\text{pessoa}^{-1}\cdot\text{dia}^{-1}$ (SOUZA; SICHIERI, 2005). Devido ao consumo substancial de alimentos com cafeína, bebidas e medicamentos em todo o mundo, a cafeína é considerada o poluente mais representativo dos compostos farmacologicamente ativos (CFA), sendo um indicador de descargas antropogênicas dos CFA em corpos hídricos (LI *et al.*, 2020b) e portanto, foi selecionada como objeto de estudo deste trabalho.

Sua origem antropogênica inequívoca (sem fontes biogênicas em potencial), associada ao consumo regular e liberação contínua no ambiente em quantidades suficientes,

cuja quantificação analítica é relativamente fácil, fazem desta substância o indicador de contaminação antropogênica em águas superficiais mais utilizado (BAHLMANN et al., 2012; DANESHVAR et al., 2012; KURISSERY et al., 2012; PAÍGA; DELERUE-MATOS, 2017; TORRELLAS et al., 2015). Seu comportamento em matrizes ambientais é mais estável e conservador do que outros indicadores, como o nitrogênio, por exemplo (GONÇALVES; RODRIGUES; SILVA-FILHO, 2017).

Quadro 1 – Estrutura química, nomenclatura oficial e propriedades da cafeína.

 <p>Estrutura bidimensional da molécula de cafeína</p>	
Nome (IUPAC)	1,3,7-trimetil- 1H-purino- 2,6(3H,7H)-diona
Fórmula molecular	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂
CAS	58-08-2
Massa molar (g.mol⁻¹)	194,194

Fonte: adaptado de Bachmann, Calvete e Féris (2021)

Embora a cafeína não seja considerada uma substância suspeita de provocar efeitos toxicológicos em curto prazo no ambiente aquático (MOORE *et al.*, 2008), sua presença no meio indica que a matriz está poluída e que há elevada probabilidade da presença de contaminantes potencialmente perigosos e de outros fármacos (BRADLEY *et al.*, 2007). Países como a Austrália, por exemplo, já estabeleceram requisitos legais para monitoramento de cafeína, cujo limite de concentração nas águas de abastecimento não pode ultrapassar 0,35 µg·L⁻¹. A cafeína possui um tempo de meia vida de 30 dias em ambientes naturais, podendo chegar a 100 dias em águas estuarinas e costeiras (BENOTTI; BROWNAWELL, 2009), o que permite sua detecção e quantificação, mesmo já tendo passado algum tempo após a contaminação inicial (GONÇALVES; RODRIGUES; SILVA-FILHO, 2017). A persistência da cafeína em meio aquoso se dá, possivelmente, em decorrência de sua elevada solubilidade (20 g·L⁻¹) e baixa volatilidade relativa (GONÇALVES; RODRIGUES; SILVA-FILHO, 2017; KURISSERY *et al.*, 2012; OECD, 2002; RIGUETO *et al.*, 2020; SEILER *et al.*, 1999). Adicionalmente, sua inserção contínua no ambiente a caracteriza como poluente pseudo-persistente, sendo que pouco se sabe sobre sua exposição crônica no ambiente (RODRÍGUEZ-GIL *et al.*, 2018; ZARRELLI *et al.*, 2014).

A cafeína é facilmente encontrada nas águas residuais, superficiais e subterrâneas (BAHLMANN *et al.*, 2012; BUERGE *et al.*, 2003; KOLPIN *et al.*, 2002; PAÍGA; DELERUE-MATOS, 2017; TORRELLAS *et al.*, 2015; ZARRELLI *et al.*, 2014). Sua presença nos corpos hídricos é consequência do fato de que este composto não é completamente removido nas Estações de Tratamento de Efluentes (ETEs) (GONÇALVES; RODRIGUES; SILVA-FILHO, 2017; BRADLEY *et al.*, 2007; ZARRELLI *et al.*, 2014).

Estudos indicam que a eficiência de remoção da cafeína em estações de tratamento de efluentes é variável, dependendo do tipo de sistema de tratamento empregado, estando relacionada às características físico-químicas e operacionais do sistema e também ao metabolismo incompleto da cafeína pelos micro-organismos presentes no efluente (FROEHNER *et al.*, 2011; RIGUETO *et al.*, 2020; VERLICCHI *et al.*, 2012). A remoção de cafeína é incompleta em ETEs que utilizam sistemas baseados em lodos biológicos ativados (FROEHNER *et al.*, 2011; YANG *et al.*, 2011). Por outro lado Egea-Corbacho Lopera, Gutiérrez Ruiz e Quiroga Alonso (2019) verificaram remoção completa de cafeína após instalação de uma membrana de osmose inversa como complemento do tratamento de um sistema de lodos ativados, o que reforça a necessidade de processos de tratamentos complementares ou alternativos a esse tipo de sistema.

2.2.1. Métodos de tratamento alternativos para remoção de cafeína de matrizes aquosas

Diferentes métodos têm sido empregadas para remoção de cafeína de matrizes aquosas, que incluem processos oxidativos avançados (KUDLEK, 2017; WANG *et al.*, 2019a), biorremediação (KAHL *et al.*, 2017; NIVALA *et al.*, 2019), separação por membranas (CHTOUROU *et al.*, 2018; HUANG *et al.*, 2019) e adsorção (RAVI; CHOI; CHOE, 2020; SOTELO *et al.*, 2012). Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são caracterizados por usar radicais hidroxila ou sulfato para degradar poluentes orgânicos em meio aquoso (BABU *et al.*, 2019; IKE *et al.*, 2019) e, geralmente, utilizam uma combinação de agentes oxidantes (H_2O_2 , O_3 etc.), irradiação (radiação ultravioleta ou ultrassom) e catalisadores a base de íons metálicos para geração desses radicais (SOUZA, 2016). Miralles-Cuevas *et al.* (2016), Starling *et al.* (2019) e Wang *et al.* (2019) estudaram a remoção de cafeína empregando diferentes tipos de POAs e obtiveram eficiência de remoção de 90% (foto-Fenton), 90% ($UV/S_2O_8^{2-}$) e 81,8% (UV/H_2O_2), respectivamente. Embora a eficiência de remoção para cafeína seja elevada (acima de 80%), os POAs são complexos, requerem o uso de luz ultravioleta e de reagentes químicos, o que tende a elevar os custos operacionais (RIGUETO *et al.*, 2020). Além disso, compostos mais tóxicos que os originais podem ser formados durante os processos, limitando sua aplicação (RIGUETO *et al.*, 2020; SOUZA, 2016).

Em contrapartida, os processos de biorremediação são ecológicos e relativamente baratos (DUBCHAK; BONDAR, 2018; HALLER; JONSSON, 2020). O método consiste na minimização ou remoção completa de substâncias tóxicas de uma área contaminada usando bactérias, arqueas, fungos e plantas capazes de imobilizar ou degradar vários contaminantes de fontes como água, solo e lodo (DUBCHAK; BONDAR, 2018; ZHANG; GEDALANGA; MAHENDRA, 2017). Kahl *et al.* (2017) e Nivala *et al.* (2019) estudaram a remoção de cafeína em *wetlands* (zonas úmidas construídas) e verificaram a eficiência de remoção de 70% e 90%, respectivamente. Embora os autores tenham obtido eficiências satisfatórias, o processo de biorremediação possui muitos fatores interferentes, como as fontes de carbono e nitrogênio, o pH, a temperatura e a concentração de cafeína, que afetam a eficiência de degradação (RIGUETO *et al.*, 2020). Também é importante ressaltar que esse método requer longos períodos de degradação, o que pode torná-los menos atrativos do ponto de vista econômico (DUBCHAK; BONDAR, 2018; HALLER; JONSSON, 2020).

O método de separação por membranas faz uso de membranas semipermeáveis e seletivas, que atuam como uma barreira física limitando, de forma total ou parcial, a passagem dos componentes que se deseja remover (JORDÃO; PESSÔA, 2014). As membranas são classificadas de acordo com a porosidade em: microfiltração (0,008 – 2,000 μm), ultrafiltração (0,005 – 0,200 μm), nanofiltração (0,001 – 0,010 μm) e osmose inversa (0,0001 – 0,001 μm) (JORDÃO; PESSÔA, 2014). Um estudo comparativo realizado por Rigueto *et al.* (2020) sobre técnicas alternativas para remoção de cafeína de efluentes mostrou processos de separação por membranas com eficiência de remoção amplamente variável (10 – 100%). Entretanto, é importante destacar que a maioria dos estudos que obtiveram elevadas eficiências (> 90%) empregou alguma outra tecnologia (coagulação, ozonização etc.) combinada ao processo de separação por membranas ou o utilizou como complemento ao tratamento biológico.

Eficiências de remoção elevadas também podem ser resultado de um mecanismo de adsorção combinada, uma vez que o processo de separação por membrana pode ser influenciado por efeitos estéricos e interações eletrostáticas (RIGUETO *et al.*, 2020), principalmente no caso de membranas poliméricas, uma vez que a cafeína pode interagir com a membrana por meio de ligações hidrogênio (LI *et al.*, 2013; XIE *et al.*, 2012), sendo rapidamente adsorvida na superfície da mesma. Cabe ressaltar ainda, que os processos de separação por membranas apresentam algumas desvantagens, como o elevado custo das membranas, colmatação dos poros (*fouling*), vida útil reduzida das membranas (inferior a 10 anos) e maiores custos energéticos quando comparadas às técnicas discutidas anteriormente (JORDÃO; PESSÔA, 2014).

A adsorção tem sido um método frequentemente empregado na remoção de cafeína de matrizes aquosas e é caracterizada pelo uso de um material sólido poroso, cuja finalidade é concentrar o poluente presente na matriz aquosa em sua superfície e interior dos poros. A

Tabela 2 apresenta um resumo dos estudos publicados sobre a remoção de cafeína de matrizes aquosas pelo método da adsorção, com base em uma revisão de literatura realizada previamente (BACHMANN; CALVETE; FÉRIS, 2021). O levantamento contempla o tipo de matriz aquosa, a concentração inicial (C_0), as condições operacionais, a eficiência de remoção e as referências.

É possível observar, na Tabela 2, que a eficiência de remoção da cafeína de matrizes aquosas por meio da adsorção é elevada (geralmente acima de 90%), embora seja variável, a depender das propriedades do adsorvente, como área superficial específica e volume de micro e mesoporos e das condições operacionais do sistema, como dosagem de adsorvente, pH e concentração inicial de cafeína. Adicionalmente, frente aos métodos supracitados, a adsorção tem se destacado na remoção de contaminantes, devido à sua simplicidade, elevada eficiência de remoção, facilidade operacional e de implementação, baixo custo, não geração de lodo (ZHUO *et al.*, 2017) e baixa geração de resíduos sólidos. A adsorção tem sido amplamente utilizada para remover contaminantes nocivos da água, particularmente aqueles que não são facilmente degradados e estão presentes em baixas concentrações (EVGENIDOU; KONSTANTINOU; LAMBROPOULOU, 2015) e foi selecionada para realização deste trabalho.

Tabela 2 – Resumos dos principais estudos de adsorção de cafeína de matrizes aquosas.

Matriz	Adsorvente	C_0	Condições operacionais	Eficiência de Remoção	Referência
Água filtrada de manancial superficial	CAP	100 ng·L ⁻¹	[adsorvente] = 0,005 g·L ⁻¹ t = 4 h pH = natural (6,8 - 8,2) 100 rpm Detecção: HPLC-MS/MS ²	< 70%	Westerhoff <i>et al.</i> (2005)
Água de manancial superficial (filtrada)	CAG	700 ng·L ⁻¹	[adsorvente] = 0,001 g·L ⁻¹ t = 3 semanas Detecção: HPLC-MS/MS	71,3%	Rossner, Snyder; e Nappe (2009)
Água de manancial superficial	solo/sedimento	50 µg·L ⁻¹	[adsorvente] = 200 g·L ⁻¹ t = 13 dias T = 20°C pH = 7,0 Detecção: HPLC-MS/MS	76 – 100%	Lin <i>et al.</i> (2010)
Solução aquosa ¹	CAG	180 mg·L ⁻¹	[adsorvente] = 6,7 g·L ⁻¹ t = 4 h T = 30 °C 700 rpm Detecção: UV-Vis ³ (273 nm)	91%	Mestre, Marques e Carvalho (2012)
Solução aquosa e efluente secundário de ETE (real)	CAP e CAG	0,5 – 2 mg·L ⁻¹	[adsorvente] = 0,02 – 0,05 g·L ⁻¹ pH = 8,0 t = 24h T: 20 °C Detecção: HPLC-MS/MS	40 – 90%	Acero <i>et al.</i> (2012)
Solução aquosa	gel de tanino (caqui)	25 – 100 mg·L ⁻¹	[adsorvente] = 5 – 100 g·L ⁻¹ t = 30 min T = 30 °C 250 rpm Detecção: HPLC-MS/MS	15 – 72%	Ahmad <i>et al.</i> (2013)

Tabela 2 – Resumos dos principais estudos de adsorção de cafeína de matrizes aquosas (continuação).

Matriz	Adsorvente	C_0	Condições operacionais	Eficiência de Remoção	Referência
Efluente sintético (água recuperada)	sedimento	100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	[adsorção] = 250 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ t = 24 h pH = 8,23 140 rpm Detecção: HPLC-MS/MS	>70%	Martínez-Hernández <i>et al.</i> (2014)
Solução aquosa e matriz real (água de superfície)	CAP	100 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	[adsorvente] = 0,005 – 0,03 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ t = 4 h T = 20°C pH = 7,0 70 rpm Detecção: HPLC-MS/MS	> 90 %	Nam <i>et al.</i> (2014)
Solução aquosa e efluente real (ETE)	nanoplacas de grafeno	20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	[adsorvente] = 1 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ t = 60 min T = 23 °C pH: 8,0 Detecção: HPLC-MS/UV ⁴ (254 nm)	94,3 – 98,5%	Al-Khateeb, Almotiry e Salam (2014)
Matriz real (água dura)	CAG	100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	[adsorvente] = 2 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ t = 400 min T = 23 °C pH = 3,0 100 rpm Detecção: UV-Vis (272 nm)	54,19 – 98,42%	Couto <i>et al.</i> (2015)
Solução aquosa	organo-argilas	9,9 – 407,8 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	[adsorvente] = 2 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; t = 24 h T = 25°C Detecção: HPLC-MS/UV (275 nm)	38 – 99%	Okada <i>et al.</i> (2015)
Solução aquosa	xerogéis de carbono	100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	[adsorvente] = 2,4 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ t = 48 h T = 30 °C 250 rpm Detecção: UV-Vis	> 75,2 %	Álvarez <i>et al.</i> (2015)

Tabela 2 – Resumos dos principais estudos de adsorção de cafeína de matrizes aquosas (continuação).

Matriz	Adsorvente	C_0	Condições operacionais	Eficiência de Remoção	Referência
Solução aquosa	carvão ativado (colza)	180 mg·L ⁻¹	[adsorvente] = 0,66 g·L ⁻¹ t = 6 T = 30 °C pH = 5,0 700 rpm Detecção: UV-Vis (273 nm)	84 – 92%	Batista <i>et al.</i> (2016)
Solução aquosa	engajo de uva (bruto, modificado e carvão ativado)	20 mg·L ⁻¹	[adsorvente] = 1 – 25 g·L ⁻¹ t = 60 min pH = 2 – 4 30rpm Detecção: UV-Vis (273 nm)	75 – 96,4%	Portinho, Zanella e Féris (2017)
Efluente sintético preparado a partir de efluente tratado e água da chuva	zeólita e argila	100 µg·L ⁻¹	[adsorvente] = 0,25 g·L ⁻¹ t = 24 h T = 25 °C pH = 7,29 – 7,95 140 rpm Detecção: HPLC-MS/UV	89,82 – 94,29%	Leal <i>et al.</i> (2017)
Solução aquosa	folha de grafite	50 mg·L ⁻¹	[adsorvente] = 4 g·L ⁻¹ t = 30 min T = 25 °C 50 rpm; pH = 7,0 Detecção: UV-Vis (274 nm)	95%	Chung <i>et al.</i> (2017)
Solução aquosa	bentonita	142,92 mg·L ⁻¹	[adsorvente] = 1,6 g·L ⁻¹ t = 24 h T = 25 °C 200 rpm Detecção: UV-Vis (273 nm)	90%	Oliveira, Da Silva e Vieira (2019)

Tabela 2 – Resumos dos principais estudos de adsorção de cafeína de matrizes aquosas (continuação).

Matriz	Adsorvente	C_0	Condições operacionais	Eficiência de Remoção	Referência
Efluente sintético ativado com lodo de ETE de Valência	CAP e CAG	3 mg·L ⁻¹	[adsorvente] = 1 g·L ⁻¹ t = 2 h T = ambiente 200 rpm pH = 7,0 Detecção: HPLC-MS/MS (273 nm)	20 – 99%	Luján-Facundo <i>et al.</i> (2019)
Solução aquosa	carvão ativado magnético	100 mg·L ⁻¹	[adsorvente] = 2,5 g·L ⁻¹ t = 60 min T = 25 °C pH = 8 – 10 200 rpm Detecção: UV-Vis	91 – 98%	Liyanage <i>et al.</i> (2020)
Solução aquosa	carvão ativado (caroço de tâmara)	20 – 100 mg·L ⁻¹	[adsorvente] = 0,008 g·L ⁻¹ t = 80 min T = 21 °C Detecção: UV-Vis (273 nm)	34,2 – 92%;	Danish (2020)
Água ultrapura e matriz real (água da torneira e mineral)	carvão ativado (endocarpo de palma)	20 mg·L ⁻¹	[adsorvente] = 8 g·L ⁻¹ t = 300 min T = 30 °C pH = 2,0 Detecção: UV-Vis (273 nm)	91,30 – 98,54%	Melo <i>et al.</i> (2020)
Solução aquosa	carvão ativado (alga <i>sargassum spp</i>)	20 mg·L ⁻¹	[adsorvente] = 0,6 g·L ⁻¹ t = 30 min T = 25 °C pH = 5,8 150 rpm Detecção: UV-Vis	98,2%	Francoeur <i>et al.</i> (2021)

Tabela 2 – Resumos dos principais estudos de adsorção de cafeína de matrizes aquosas (conclusão).

Matriz	Adsorvente	C_0	Condições operacionais	Eficiência de Remoção	Referência
Solução aquosa	biossorventes magnéticos (casca de laranja e banana)	30 mg·L ⁻¹	[adsorvente] = 2,5 – 9,5 g·L ⁻¹ t = 60 min T = 22.7 °C pH = 6,9 150 rpm Detecção: UV-Vis (287 nm)	85 – 94%	Almeida-Naranjo <i>et al.</i> (2021)
Solução aquosa	nanoadsorvente magnético (grafeno)	20 mg·L ⁻¹	[adsorvente] = 0,5 – 2 g·L ⁻¹ t = 24 h T = 25 °C pH = 5,6 Detecção: UV-vis (274 nm)	85 – 98%	Andrade <i>et al.</i> (2022)
Solução aquosa	hidróxidos duplos lamelares (HDL)	22 mg·L ⁻¹	[adsorvente] = 0,2 g·L ⁻¹ t = 72 min pH = 5,05 280 rpm Detecção: UV-Vis (273 nm)	95%	Taoufik <i>et al.</i> (2022)
Solução aquosa	carvão ativado (resíduo de pó de café)	25 mg·L ⁻¹	[adsorvente] = 0,1 – 1 g·L ⁻¹ t = 30 min T = ambiente pH = 5,5 Detecção: UV-Vis (273 nm)	70 – 90%	Mengesha <i>et al.</i> (2022)

Fonte: adaptado de Bachmann, Calvete e Féris (2021)

CAP: Carvão ativado em pó (comercial). GAC: Carvão ativado granular (comercial).

¹Entende-se por solução aquosa uma solução de cafeína preparada com água destilada.

²HPLC-MS/MS - High Performance Liquid Chromatography coupled to Mass Spectrometry

³UV-Vis - Espectroscopia na faixa do Ultravioleta-Visível

⁴HPLC-MS/UV - High Performance Liquid Chromatography coupled to Mass Spectrometry and Ultraviolet

2.3. Princípios da adsorção

A sorção é um fenômeno de transferência de massa na qual um ou mais componentes são transferidos de uma fase fluida, líquida ou gasosa, para uma fase sólida e compreende os fenômenos de absorção e adsorção (PERRY; GREEN, 2008). A absorção é um fenômeno de massa, uma vez que o componente presente na fase fluida é incorporado ao volume do sólido, ao passo que a adsorção é um fenômeno de superfície (SCHIFINO, 2013). No caso da adsorção, o sólido no qual ocorre o fenômeno de sorção é denominado adsorvente ou substrato e o componente presente na fase líquida (soluto) quando adsorvido é denominado adsorvato (ATKINS; PAULA, 2014).

As moléculas e átomos podem se ligar a uma superfície adsorvente por ação de forças físicas ou por meio de ligações químicas. Na adsorção física, ou fisissorção, a interação entre o adsorvente e o adsorvato ocorre por ação de forças de van der Waals. A energia liberada é da mesma ordem da entalpia de condensação, ou seja, uma substância será mais facilmente adsorvida, quanto mais fácil for sua condensação (ATKINS; PAULA, 2014; PERRY; GREEN, 2008; SCHIFINO, 2013). A fisissorção também é caracterizada por ser reversível, apresentar baixa especificidade e propiciar a formação de multicamadas (KRÁLIK, 2014; RUTHVEN, 1984). Na adsorção química, ou quimissorção, as moléculas e átomos são adsorvidos por meio de ligações químicas, usualmente do tipo covalentes, que tendem a se acomodar em sítios que propiciam o número de coordenação máximo com o adsorvente (ATKINS; PAULA, 2014; PERRY; GREEN, 2008; SCHIFINO, 2013). A quimissorção é caracterizada por formação de monocamada, irreversibilidade e elevada especificidade (KRÁLIK, 2014; RUTHVEN, 1984).

A adsorção em matriz aquosa é um processo competitivo, cujo equilíbrio é determinado por fatores resultantes das propriedades do adsorvente, do adsorvato e do solvente. A estrutura porosa do adsorvente, sua heterogeneidade energética e as propriedades químicas da superfície (presença de grupos funcionais), são os principais fatores que influenciam no processo de adsorção (DERYŁO-MARCZEWSKA; MARCZEWSKI, 2002). As propriedades físicas e químicas do adsorvato como o tamanho da molécula, a solubilidade na fase fluida e o grau de ionização também são determinantes para a capacidade de adsorção (DE FRANCO, 2018). Fatores como pH do meio, dosagem de adsorvente, concentração de adsorvato e tempo de contato, igualmente influenciam a eficiência de adsorção e são apresentados e discutidos a seguir.

2.3.1. Adsorção em batelada: fatores interferentes

A adsorção em sistema do tipo batelada constitui o ponto de partida para determinação das melhores condições para a adsorção, cujo sistema consiste, essencialmente, em um volume fixo de solução e opera de forma descontínua e transiente, sem entrada e saída de massa. O monitoramento do processo é, usualmente, realizado através da mediação da concentração de soluto ao longo do tempo. A eficiência do processo de adsorção é dada pela equação (1).

$$\text{Remoção (\%)} = \frac{(C_0 - C_t) \cdot 100}{C_0} \quad (1)$$

Onde C_0 e C_t são as concentrações de adsorvato inicial e no tempo t em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente. A eficiência de adsorção de um determinado adsorvato por um adsorvente é fortemente influenciada pelas condições operacionais do sistema. Os principais fatores interferentes são a dosagem ou concentração de adsorvente, a concentração inicial de adsorvato, o pH do meio e o tempo de contato.

A concentração de sólido adsorvente está relacionada com a eficiência de remoção do poluente, sendo que para uma concentração fixa de adsorvato, quanto maior a concentração do adsorvente, maior a eficiência de remoção, devido a maior disponibilidade de sítios ativos. Entretanto, uma elevada concentração de adsorvente pode, além de encarecer os custos do processo, limitar a disponibilidade dos sítios ativos, devido à aglomeração do adsorvente (IMRAN *et al.*, 2020; YEDDOU; BENSMAILI, 2007).

A concentração inicial do adsorvato também é uma condição importante para a eficiência de adsorção, que diminui à medida que a concentração inicial do adsorvato aumenta. Isso ocorre porque a disponibilidade de sítios ativos vai diminuindo, devido à deposição das moléculas do adsorvato na superfície do sólido e ao impedimento estérico de repulsão entre as moléculas já adsorvidas e as remanescentes no meio aquoso (AHMAD *et al.*, 2013; MELO *et al.*, 2020).

O pH do meio afeta tanto o grau de ionização do soluto quanto a carga superficial do adsorvente (ANASTOPOULOS; KATSOUROMALLI; PASHALIDIS, 2020; YAGUB *et al.*, 2014), interferindo, portanto, nas interações eletrostáticas entre o adsorvato e a superfície do adsorvente. A facilidade que um adsorvente possui em adsorver espécies catiônicas ou aniônicas está relacionada a sua carga superficial, que advém dos grupos funcionais presentes em sua superfície e pode ser avaliada por meio da determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ). De acordo com a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), a carga superficial de uma partícula é considerada nula quando a densidade de carga superficial

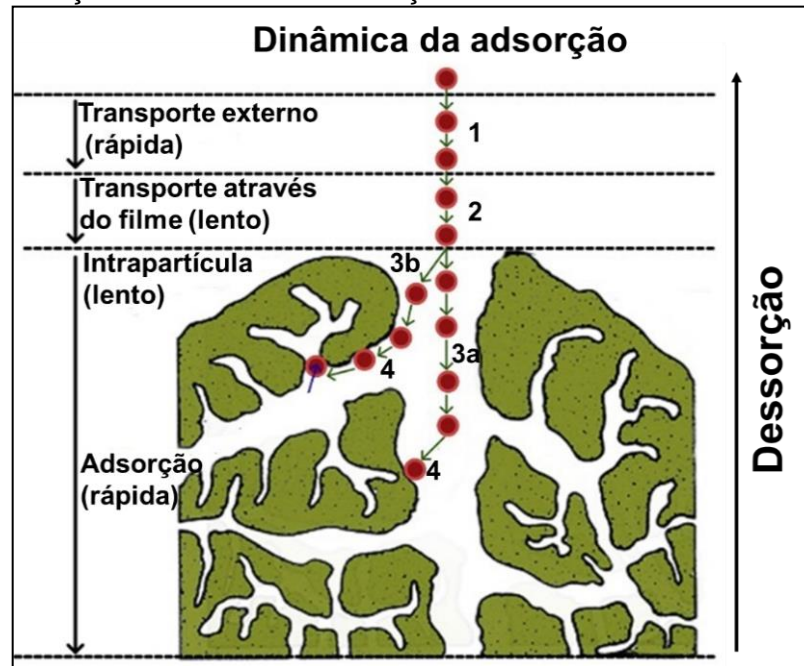
(carga líquida) for igual a zero (IUPAC, 2019). Dessa forma, é importante determinar o pH em que a carga líquida superficial do adsorvente é nula (pH_{PCZ}), pois esse parâmetro fornece informações importantes sobre o mecanismo de adsorção. De acordo com Robles e Regalbuto (2004), quando o pH do meio for maior do que o pH_{PCZ} , a superfície do adsorvente encontra-se carregada negativamente, facilitando a adsorção de espécies catiônicas. Da mesma forma, quando o pH for menor que o pH_{PCZ} a superfície encontra-se positivamente carregada e a adsorção dos ânions é facilitada.

O tempo de contato é um parâmetro operacional que é determinado a partir da cinética de remoção do adsorvato. A taxa de adsorção tende a ser mais rápida no início da adsorção, graças a ampla disponibilidade de sítios ativos e elevada força motriz em razão de um maior gradiente de concentração. À medida que as moléculas de adsorvato vão adsorvendo na superfície, a taxa de remoção vai se tornando mais lenta, devido à saturação dos poros. É importante destacar que o tempo de contato deve ser suficiente para atingir o equilíbrio, entretanto, não pode ser demasiadamente longo, a ponto de ocorrer dessorção. O tempo de equilíbrio, por sua vez, é definido como o tempo no qual a taxa de transferência do adsorvato para a superfície do adsorvente é a mesma que a do adsorvato através da fase líquida (CHEN; CHI WAI HUI; MCKAY, 2001; KANNAN; SUNDARAM, 2001). O tempo de contato e o tempo de equilíbrio podem ser definidos com base no estudo da cinética de adsorção.

2.3.2. Estudo cinético

Em um processo de adsorção sólido-líquido a transferência do adsorvato é, geralmente, caracterizada pelo processo de transferência de massa externa e pela difusão intrapartícula (AHMARUZZAMAN, 2008), sendo que um desses fenômenos, pode ou não ser limitante do tempo do processo. A dinâmica da adsorção pode ser descrita por quatro etapas consecutivas (HALL *et al.*, 1966; HO; MCKAY, 1998): 1) transporte do soluto através da fase líquida até as proximidades da camada limite (*bulk transport*); 2) transporte do soluto da fase líquida para a superfície externa do adsorvente através do filme (camada limite); 3) transporte do adsorvato da superfície externa do adsorvente para o interior dos poros e ao longo deles e 4) adsorção do adsorvato na superfície dos poros interiores e espaços capilares do adsorvente. O processo inverso é denominado dessorção. A Figura 3 ilustra esse mecanismo.

Figura 3 – Ilustração da dinâmica de adsorção de um soluto em adsorvente poroso.



Traduzido e adaptado de: Tran *et al.* (2017)

A primeira e a quarta etapa são rápidas, sendo que a primeira ocorre instantaneamente a partir da adição do adsorvente à solução de adsorvato, sendo, portanto, negligenciada na grande maioria dos casos. Assim, a taxa de adsorção geral do processo é determinada pela segunda e/ou terceira etapa, que constituem a difusão através do filme (interfacial) e a difusão intrapartícula, respectivamente, uma vez que são relativamente mais lentas (TRAN *et al.*, 2017; UNUABONAH; OMOROGIE; OLADOJA, 2019). Inicialmente, a taxa de adsorção é maior, devido a disponibilidade abundante de sítios ativos desocupados. À medida que os sítios vão sendo preenchidos, forças de caráter repulsivo atuam entre as moléculas de adsorvato na fase fluida e no adsorvente, implicando na diminuição da taxa. Por fim, quando a superfície do sólido atinge a saturação, a taxa de adsorção começa a ser controlada pela velocidade de transferência do adsorvato para os sítios ativos localizados no interior do adsorvente (POURETEDAL; SADEGH, 2014).

Os estudos cinéticos desempenham um papel importante na identificação do tempo necessário para alcançar o equilíbrio e do tempo de contato ideal para a adsorção. Vários modelos que descrevem a difusão de solutos na superfície e nos poros do adsorvente foram desenvolvidos para explicar a cinética de adsorção. De acordo com Bachmann, Calvete e Féris (2021), os modelos de pseudo-primeira ordem (PPO) (LAGERGREN, 1898) e pseudo-segunda ordem (PSO) (HO; MCKAY, 1998) têm sido os modelos mais utilizados para descrever a taxa de adsorção de cafeína em meio aquoso. Alternativamente, quando os modelos PPO e PSO não fornecem bons ajustes dos dados experimentais, podem ser empregados outros modelos como o de Elovich (AHARONI; UNGARISH, 1976). As equações

de cada modelo, bem como o significado físico dos parâmetros adotados são apresentados no Quadro 2.

Quadro 2 – Equações e parâmetros dos principais modelos cinéticos de adsorção.

Modelo	Equação	Parâmetros
Pseudo-primeira ordem	$q_t = q_e \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot t})$	q_e e q_t são as quantidades adsorvidas ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) no equilíbrio e no tempo t , respectivamente k_1 é a constante da taxa de adsorção de PPO ordem (min^{-1}) t é o tempo (min).
Pseudo-segunda ordem	$q_t = \frac{q_e^2 \cdot k_2 \cdot t}{q_e \cdot k_2 \cdot t + 1}$	k_2 é a constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)
Elovich	$q_t = \beta \ln(\alpha \beta t)$	α é a constante relacionada a taxa de quimissorção β é a constante que representa a extensão da cobertura da superfície

Fonte: compilado pela autora (2022)

O modelo cinético de primeira ordem foi proposto por Lagergren em 1898 para descrever sistemas de adsorção sólido-líquido, consolidando-se como a primeira equação de taxa de adsorção a descrever este tipo de fenômeno (HO; MCKAY, 1998). O modelo passou a receber a denominação de pseudo-primeira ordem (PPO) a partir de 1998, como forma de distinguir as equações cinéticas baseadas na capacidade de adsorção de sólidos daquelas baseadas na concentração de solução (TRAN *et al.*, 2017). Desde que foi proposto, o PPO tem sido o modelo cinético mais utilizado para descrever a adsorção de um adsorvato de uma solução aquosa (YUH, 2004).

O modelo de pseudo-segunda ordem (PSO) foi proposto por Blanchard, Maunaye e Martin (1984) e se baseia na capacidade de sorção do sólido, partindo da premissa de que a quimissorção é a etapa controladora da cinética (HO; MCKAY, 1998). Porém, cabe ressaltar que um bom ajuste do modelo PSO não implica diretamente a ocorrência de quimissorção, devendo-se avaliar também os parâmetros termodinâmicos, como as variações de entalpia e entropia, obtidos para o processo (TRAN; YOU; CHAO, 2016).

Por fim, o modelo de Elovich foi proposto por Roginsky e Zeldovich (1934) para a adsorção de monóxido de carbono em dióxido de manganês. No entanto, tem sido extensivamente aplicado aos dados de quimissorção (AHARONI; UNGARISH, 1976; MCLINTOCK, 1967).

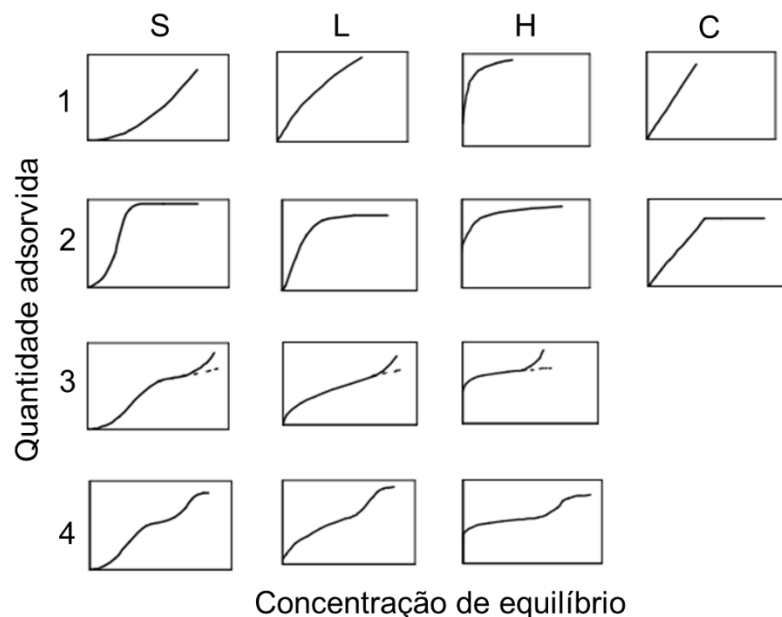
2.3.3. Estudos de equilíbrio de adsorção

Na adsorção, o adsorvato presente na solução adsorve na superfície do adsorvente, conseqüentemente, sua concentração em solução diminui com o tempo. A relação da quantidade de adsorvato retida pelo sólido com a concentração remanescente do soluto na solução pode ser descrita por meio de modelos matemáticos denominados isotermas de adsorção. Estas representam a condição de equilíbrio entre o adsorvato e o adsorvente em uma determinada temperatura (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 2005).

Os modelos de isotermas de equilíbrio são fundamentais para expressar as limitações de equilíbrio do sistema de adsorção. A equação isotérmica de equilíbrio é responsável pelo padrão de distribuição do adsorvato em um adsorvente. É usualmente obtida em termos da capacidade de adsorção, expressa em termos de quantidade molar de adsorvato por unidade de área superficial específica e da concentração de equilíbrio do soluto diluído na solução (UNUABONAH; OMOROGIE; OLADOJA, 2019).

Giles *et al.* (1960) classificaram as isotermas de adsorção em matrizes aquosas em quatro grupos principais, de acordo com a inclinação da região inicial da curva, conforme apresentado na Figura 4. Para essas isotermas, foram propostas subdivisões, baseadas na formação de um ou dois patamares.

Figura 4 – Isotermas de adsorção em matriz aquosa segundo a classificação proposta por Giles.



Fonte: adaptado de Giles *et al.*, (1960)

As isotermas de adsorção foram classificadas em isotermas do tipo S (Sigmoidal), L (tipo Langmuir), H (*High affinity*) e C (partição Constante). As isotermas do tipo S são

caracterizadas por uma curvatura voltada para cima e, usualmente, ocorrem quando a molécula do adsorvato é monofuncional¹, razoavelmente polar, de modo que se acumule regularmente na camada adsorvida, e esteja sujeita a competição ocasionada pelos sítios ativos do adsorvato, pela molécula do solvente ou, ainda, por outras espécies adsorvidas.

As isotermas do tipo L tendem a apresentar uma curvatura inicial voltada para baixo, devido à diminuição da disponibilidade de sítios ativos à medida que estes vão sendo preenchidos. A ocorrência deste tipo de isoterma é inerente a sistemas em que o adsorvato e o adsorvente são altamente polares e o solvente é não polar, ou em sistemas constituídos por substâncias iônicas monofuncionais com forças de atração muito fortes e que são adsorvidas do meio aquoso por atração eletrostática.

O tipo H é uma forma particular da isoterma do tipo L, na qual o adsorvato apresenta uma elevada afinidade pelo adsorvente, de tal forma que em soluções diluídas é completamente adsorvido ou não apresenta quantidade remanescente mensurável na solução. Sua ocorrência é comum em sistemas cujas espécies adsorvidas sejam unidades grandes, como micelas iônicas ou moléculas poliméricas, ou ainda, íons únicos que trocam de lugar com outros (troca iônica), que estejam fracamente adsorvidos na superfície do adsorvente.

Por fim, a isoterma do tipo C é caracterizada por uma faixa inicialmente linear, que indica a partição entre o soluto e o adsorvente, e aumenta até a máxima adsorção possível, quando se observa uma mudança abrupta para um platô horizontal. As condições que favorecem o aparecimento destas curvas parecem estar relacionadas a adsorventes que apresentam regiões com diferentes graus de cristalinidade e adsorvatos com maior afinidade pelo adsorvente do que pelo solvente, devido a uma maior capacidade de penetração nos poros, decorrente da geometria da molécula e/ou dos tamanhos dos poros.

O subgrupo dois indica a saturação da superfície em que o adsorvato tem mais afinidade pelo solvente do que pelas moléculas já adsorvidas, ao passo que o subgrupo três apresenta um ponto de inflexão. Por fim, o subgrupo quatro indica a formação de camadas múltiplas de adsorvato adsorvido.

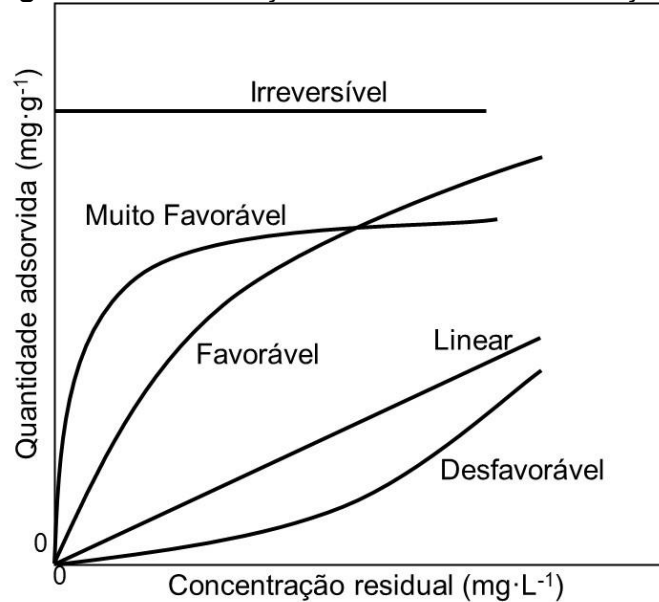
Em qualquer sistema de adsorção, o estado de equilíbrio depende das propriedades do adsorvato e do adsorvente uma vez que estas determinam a força e a extensão das interações (UNUABONAH; OMOROGIE; OLADOJA, 2019). Dessa forma, as propriedades (adsorvato/adsorvente) podem favorecer ou não a adsorção.

McCabe, Smith e Harriott (2005) avaliaram as isotermas graficamente (Figura 5), de modo que fosse possível classificá-las em linear, não favorável, favorável, muito favorável e

¹ A molécula do adsorvato é definida como monofuncional quando possui um resíduo hidrofóbico relativamente grande (>C₅) e é adsorvida como uma unidade única e não na forma de uma micela.

irreversível. A isoterma linear apresenta um aumento de quantidade adsorvida diretamente proporcional ao aumento da concentração residual, uma vez que passa pela origem.

Figura 5 – Classificação das isotermas de adsorção.



Fonte: adaptado de McCabe, Smith e Harriot (2005)

As isotermas que possuem concavidade voltada para cima são desfavoráveis, devido à quantidade adsorvida ser relativamente baixa, se comparada a concentração de adsorvato remanescente na solução. Embora isotermas deste tipo sejam raras, são usualmente utilizadas para estudar o fenômeno da dessorção (processo inverso à sorção) (DE FRANCO, 2018).

As isotermas que possuem concavidade voltada para baixo são classificadas como favoráveis, devido a elevada quantidade adsorvida em relação a quantidade de adsorvato remanescente na solução. A isoterma de Langmuir é um exemplo de isoterma favorável. Isotermas classificadas como muito favoráveis, a exemplo de Freundlich, possuem um crescimento mais acentuado da quantidade adsorvida pela concentração de equilíbrio (Figura 6). O limite da isoterma muito favorável é a adsorção irreversível, onde a quantidade adsorvida independe da concentração remanescente da solução, quando esta é muito baixa (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 2005).

Os modelos de regressão não linear mais utilizados para descrever o equilíbrio de adsorção da cafeína em meio aquoso para diferentes adsorventes são: Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson (BACHMANN; CALVETE; FÉRIS, 2021). No Quadro 3 são apresentados a equação e o significado físico dos parâmetros dos respectivos modelos de isotermas.

Quadro 3 – Principais modelos de isotermas utilizados para representação matemática do equilíbrio de adsorção e seus respectivos parâmetros.

Modelo	Equação	Parâmetro
Langmuir	$q_e = \frac{q_L K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	q_e (mg g ⁻¹) é a quantidade adsorvida no equilíbrio q_L é a capacidade máxima de adsorção do modelo de Langmuir (mg·g ⁻¹) K_L é a constante de Langmuir (L·mg ⁻¹) C_e é a concentração de soluto no equilíbrio (mg·L ⁻¹)
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	K_F é a constante de Freundlich (mg ¹⁻ⁿ ·L ^{1/n} ·g ⁻¹) n é o coeficiente de afinidade de Freundlich
Sips	$q_e = \frac{q_S K_S C_e^g}{1 + K_S C_e^g}$	q_S é a capacidade máxima de adsorção do modelo de Sips (mg·g ⁻¹) K_S é a constante de equilíbrio de Sips (L·mg ⁻¹) g é o parâmetro que caracteriza a heterogeneidade do sistema C_e é a concentração de soluto no equilíbrio (mg·L ⁻¹) ^g
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + \alpha_R C_e^b}$	K_R (L·mg ⁻¹) e α_R (L·mg ⁻¹) ^b são as constantes de Redlich-Peterson b é o expoente (varia de 0 a 1)

Fonte: compilado pela autora (2022)

O primeiro modelo de adsorção foi proposto por Langmuir (1918) em seu estudo para descrever a adsorção de gases em superfícies planas de vidro, mica e platina, tendo como base a teoria cinética dos gases. Esse é considerado o modelo de isoterma de adsorção mais simples e aceitável fisicamente, embora apresente limitações em relação a heterogeneidade energética da superfície do adsorvente, sendo baseada em três hipóteses (ATKINS; PAULA, 2014; MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 2005; RUTHVEN, 1984):

1. adsorção em monocamada;
2. todos os sítios de adsorção são equivalentes uns aos outros e a superfície é uniforme, e;
3. não há interações entre as moléculas adsorvidas, de modo que a capacidade de uma molécula de ser adsorvida em um sítio ativo independe da ocupação de sítios vizinhos.

A condição para adsorção em monocamada está atrelada aos processos nos quais ocorrem quimissorção (SCHIFINO, 2013). Por sua vez, a segunda e a terceira suposições implicam, respectivamente, que a entalpia de adsorção é a mesma para todos os sítios ativos e que independe da extensão do recobrimento da superfície (ATKINS; PAULA, 2014).

O modelo empírico de isoterma proposto por Freundlich em 1932 é, geralmente, aplicável a sistemas nos quais ocorre adsorção física, caracterizada por ser reversível e não estar restrita a formação de uma monocamada, uma vez que considera que as superfícies sejam energeticamente heterogêneas (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 2005; NJOKU *et al.*,

2015; SCHIFINO, 2013). O parâmetro empírico $1/n$ descreve a linearidade do modelo, fornecendo um indício para a isoterma ser favorável ou não. De um modo geral, uma adsorção favorável apresenta valores de n entre 1 e 10. Quanto maior o valor de n (menor valor de $1/n$), mais forte é a interação entre o adsorvato e o adsorvente. Em contrapartida, quando o valor $1/n$ for igual a 1, a adsorção é linear, o que indica que as energias são idênticas para todos os sítios de adsorção. Para valores de $1/n$ maiores do que 1 (valores de $n < 1$), o adsorvente possui maior afinidade pelo solvente, sugerindo que há uma forte atração intermolecular entre os dois (DELLE SITE, 2001; TRAN *et al.*, 2017).

A teoria da isoterma de Freundlich está baseada na inexistência de um limite para a capacidade de adsorção, pois a quantidade adsorvida tende ao infinito por não prever a ocorrência de saturação, como ocorre com o modelo de Langmuir, por exemplo. Dessa forma, em baixas concentrações de soluto, a equação se aproxima da Lei de Henry (EL-NAAS; AL-ZUHAIR; ALHAIJA, 2010).

Apesar do modelo de Freundlich ser relativamente simples e, usualmente, empregado para superfícies heterogêneas, no caso de carvões ativados, por exemplo, ele nem sempre será adequado para descrever os dados de equilíbrio em baixas concentrações (WEBER; SMITH, 1987). No entanto, para isotermas fortemente favoráveis, a equação de Freundlich, geralmente, apresenta um bom ajuste dos dados experimentais, particularmente no caso de adsorção em sistemas sólido-líquido (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 2005).

Os modelos de isotermas de Sips e Redlich-Peterson são considerados modelos híbridos por reunirem características de Langmuir e Freundlich e foram propostos para contornar as limitações atreladas a esses modelos. Cada um possui suas particularidades. O modelo de Sips (SIPS, 1948) foi proposto para contornar a limitação da concentração de adsorvato associada ao modelo isotérmico de Freundlich, sendo capaz de prever melhor os dados de sistemas heterogeneamente energéticos, devido à inserção de um parâmetro de heterogeneidade, neste trabalho definido como g . Quanto menor for o valor de g , maior é a heterogeneidade do sistema. Também é importante destacar que quando C_e for próximo de zero (baixas concentrações) a equação se reduz ao modelo de Freundlich e quando g for igual a 1 a equação se reduz ao modelo de Langmuir (DE FRANCO, 2018).

Já o modelo de Redlich-Peterson (REDLICH; PETERSON, 1959) descreve bem tanto os dados de sistemas homogêneos quanto os de heterogêneos, sendo também aplicável a uma ampla faixa de concentração (TRAN *et al.*, 2017). Nesse caso, há a incorporação do parâmetro b , cujo valor é compreendido entre 0 e 1. Similarmente, quando $b \rightarrow 1$, em baixas concentrações, o modelo pode ser aproximado ao modelo de Langmuir e quando $b \rightarrow 0$, em elevadas concentrações, pode ser aproximado ao modelo de Freundlich (DE FRANCO, 2018).

É importante salientar, que os modelos de equilíbrio fornecem as constantes necessárias para o estudo da viabilidade termodinâmica do processo de adsorção.

2.3.4. Estudo termodinâmico

A análise da viabilidade termodinâmica, da espontaneidade e da natureza física ou química do processo de adsorção é possível de ser realizada a partir do cálculo das variações de entalpia (ΔH^0), entropia (ΔS^0) e energia livre de Gibbs (ΔG^0). A variação da entalpia indica se o processo de adsorção é endotérmico ($\Delta H^0 > 0$) ou exotérmico ($\Delta H^0 < 0$) e, também, permite explorar a validade das suposições sobre as quais as isotermas estão baseadas (ATKINS; PAULA, 2014; SCHIFINO, 2013). Segundo Atkins (2014) a entropia total do sistema e das suas vizinhanças é o único critério de espontaneidade de um processo. No entanto, a energia de Gibbs consiste em uma forma alternativa para obter a variação de entropia total em termos das propriedades do sistema. “Uma transformação é dita como espontânea, sob pressão e temperatura constantes, quando a energia de Gibbs diminui” (ATKINS, 2014 p. 86). Dessa forma, quando $\Delta H^0 < 0$ e $\Delta S^0_{total} > 0$, o processo é espontâneo e termodinamicamente favorável, o que, em termos de adsorção, indica que o adsorvato apresenta alta afinidade com o sólido adsorvente (NAZARI; ABOLGHASEMI; ESMAIELI, 2016; SALMAN; NJOKU; HAMEED, 2011). É importante ressaltar que a variação da entropia também permite avaliar o grau de desordem na interface adsorvato/adsorvente (MIAO *et al.*, 2016).

A determinação dos parâmetros supracitados é realizada através da equação de Van't Hoff (Equação (2)), que relaciona as variações na constante de equilíbrio com a temperatura.

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K_e^0) \quad (2)$$

Onde R é a constante universal dos gases ideais ($8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) e T é a temperatura absoluta (K). K_e^0 é a constante adimensional de equilíbrio termodinâmico e é determinada através da equação (3) (LIMA *et al.*, 2019b):

$$K_e^0 = \frac{(1000 \cdot K_g \cdot MM) \cdot [adsorvato]^0}{\gamma} \quad (3)$$

onde 1000 é o fator de conversão de $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ para $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$. K_g é a constante empírica genérica ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$), obtida a partir das isotermas de adsorção, no caso, K_F para Freundlich, K_L para Langmuir e assim por diante. MM é a massa molar do soluto ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), $[adsorvato]^0$ é a

concentração padrão de adsorvato ($1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) e γ é o coeficiente de atividade (adimensional). No caso de uma solução muito diluída $\gamma \approx 1$ (LIMA *et al.*, 2019b).

Da terceira Lei da Termodinâmica tem-se:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (4)$$

Substituindo a Equação (2) na Equação (4) e rearranjando, tem-se:

$$\ln K_e^0 = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (5)$$

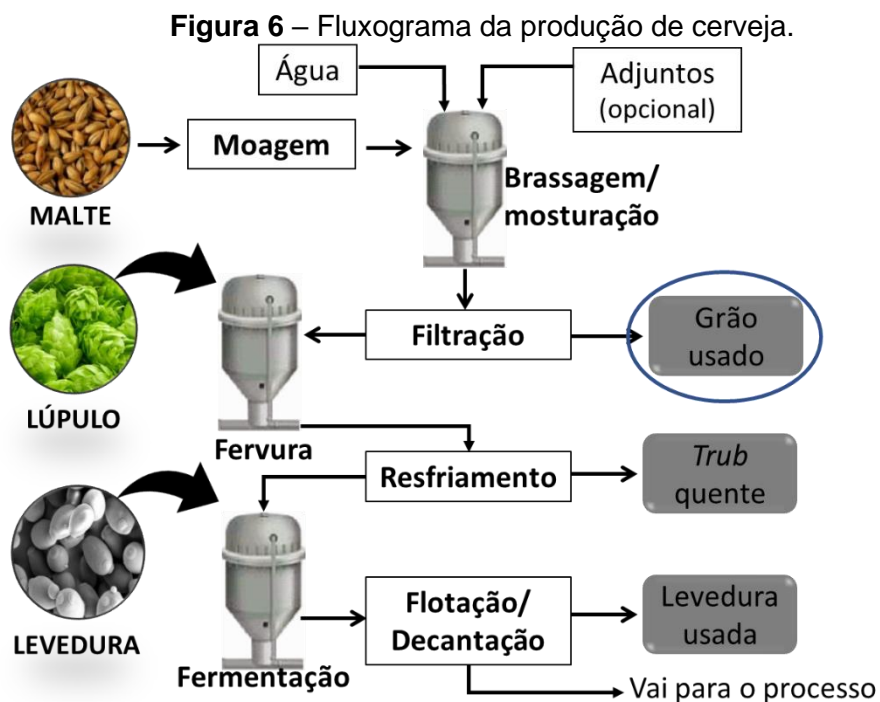
Os valores de ΔH^0 e ΔS^0 são determinados através do ajuste linear de $\ln K_e^0$ por $1/T$ e são os coeficientes angular e linear, respectivamente (ATKINS; PAULA, 2014; LIMA *et al.*, 2019b).

2.4 Resíduo de malte como adsorvente

Os adsorventes utilizados no processo de adsorção podem ser de natureza orgânica, como carvões ativados e biossorventes; inorgânica, no caso de adsorventes minerais como a sílica, alumina e zeólitas ou, ainda, de natureza mista, como os materiais compósitos, por exemplo (DĄBROWSKI, 2001). Carvões ativados são frequentemente empregados nos processos de adsorção, entretanto, de acordo com o relatório de análise de tamanho de mercado, elaborado pela *Grand View Research* (2018) (GVR, 2018), o aumento da demanda, associado aos custos de regeneração (SOPHIA A.; LIMA, 2018), tem inflacionado seu valor. Assim, os biossorventes têm se mostrado uma alternativa interessante, em especial os resíduos agroindustriais, uma vez que estão presentes em grandes volumes no ambiente e apresentam baixo custo (AHMARUZZAMAN, 2008; PYRZYNSKA, 2019). Nesse contexto, o resíduo de malte mostra potencial para obtenção de biossorventes, além de ser produzido ao longo de todo o ano, não sofrendo com a sazonalidade das safras, como é o caso de muitos resíduos agroindustriais, como o engaço de uva, e da maioria dos resíduos de grãos, como os provenientes da cultura da soja e do arroz.

Por definição, o malte é o grão da cevada que é submetido ao processo de germinação controlada, seguido por uma etapa de secagem (KENDAL, 1994) e constitui uma das principais matérias-primas utilizadas para a fabricação de cerveja. O processo de produção de cerveja é um processo fermentativo, realizado por micro-organismos da classe das leveduras, que consiste em quatro etapas principais: moagem, brassagem ou mosturação, fervura e fermentação (MUSSATTO, 2009).

A moagem do malte tem por finalidade expor as enzimas e melhorar a superfície de contato para as etapas subsequentes. O malte moído é então misturado com água e aquecido gradualmente sob condições específicas de pH e de temperatura. O objetivo da brassagem é promover a hidrólise do malte em açúcares fermentescíveis por meio da atuação de enzimas específicas, como a α -amilase e a β -amilase (MUSSATTO; DRAGONE; ROBERTO, 2006). Em seguida, a fase líquida (mosto) é separada do malte e enviada para a etapa de fervura. Os principais objetivos da fervura são: evaporação das substâncias voláteis, que possuem sabor indesejável, esterilização do mosto, inativação enzimática e formação de substâncias promotoras de cor e sabor agradável. Finalmente, na etapa de fermentação os açúcares são convertidos pelas leveduras em etanol (C_2H_5OH), dióxido de carbono (CO_2) e subprodutos minoritários (álcoois superiores, ésteres de acetato e de ácidos graxos de cadeia média). A cerveja passa, então, por estágios de maturação e purificação até estar pronta para consumo humano (KUNZE, 1999; LINKO *et al.*, 1998; WUNDERLICH; BACK, 2009). A Figura 6 resume graficamente as etapas supracitadas.



Traduzido e adaptado de: Mussatto (2009)

O resíduo de malte é considerado o subproduto principal do processo de produção de cerveja, representando cerca de 85% de todo o resíduo sólido gerado no processo (MAHMOOD *et al.*, 2013; MUSSATTO, 2009; NASSARY; NASOLWA, 2019). É um resíduo fibroso, rico em celulose, hemicelulose e lignina (JACOMETTI *et al.*, 2015; MUSSATTO, 2009; REIS; MENEZES, 2017). Estima-se que a celulose e a hemicelulose correspondam a 50% do seu peso (MUSSATTO; DRAGONE; ROBERTO, 2006). O resíduo de malte possui vários

compostos fenólicos, como os ácidos ferúlico, *p*-cumárico, siríngico, vanílico e *p*-hidroxibenzóico (MOREIRA *et al.*, 2013; MUSSATTO; DRAGONE; ROBERTO, 2007; STEFANELLO *et al.*, 2018). Lipídios, proteínas e minerais, especialmente silício, fósforo, cálcio, magnésio e enxofre também estão presentes em sua composição (POERSCHMANN *et al.*, 2014; RÍO; PRINSEN; GUTIÉRREZ, 2013). Devido às suas características bioquímicas, especialmente o teor de proteínas, o resíduo de malte é usualmente destinado à alimentação de bovinos e equinos (WESTENDORF; WOHLT, 2002) embora, na literatura também sejam reportadas aplicações na alimentação de porcos e cabras (MAHMOOD *et al.*, 2013), frango (DENSTADLI *et al.*, 2010; GEBREMEDHN *et al.*, 2019) e peixes (HASSAN *et al.*, 2016; JAYANT *et al.*, 2018).

Há pouco mais de uma década, o resíduo de malte recebia pouca atenção como *commodity* negociável. Entretanto, o aumento da produção de cerveja e, conseqüentemente, dos resíduos gerados, somados às questões ambientais relacionadas à sua disposição no ambiente, fizeram com que outras opções para seu uso começassem a ser consideradas (MAHMOOD *et al.*, 2013). Várias pesquisas investigaram possíveis aplicações para o resíduo de malte, destacando-se: produção de biogás (ČATER *et al.*, 2015; DE DIEGO-DÍAZ *et al.*, 2018), biobutanol (MAITI *et al.*, 2018) e hidrogênio (ORTIGUEIRA; SILVA; MOURA, 2018), obtenção de adsorvente (DA SILVA; ZANUTTO; PIETROBELLI, 2019; DE ARAÚJO *et al.*, 2020) e biocatalisador (NTAFLOU; VAKROS, 2020), aditivo alimentar (KITRYTE; ŠADUIKIS; VENSKUTONIS, 2015; KUMARI *et al.*, 2019), matéria-prima para a produção de bioprodutos, como enzimas (AITA *et al.*, 2019; MENEZES *et al.*, 2017), biopolímeros (MENDEZ *et al.*, 2018) biocidas (PAZ *et al.*, 2018; SHARAPOVA, 2019), substrato para remediação de solos (AGAMUTHU; ABIOYE; AZIZ, 2010; MARTINKOSKY *et al.*, 2017) e reforço de compósitos (FERREIRA; MOLINA; PELISSARI, 2020; MENDES *et al.*, 2020).

Embora os estudos supracitados apresentem resultados bastante promissores, algumas aplicações apresentam desvantagens ou limitações. De acordo com Bachmann, Calvete e Féris (2022), a produção de biogás é técnica e economicamente viável somente quando realizada em duas etapas, devido ao alto teor de celulose e lignina. Essas moléculas são complexas e de difícil degradação, necessitando que a etapa de hidrólise seja realizada separadamente². Nesse caso, um estágio adicional aumenta consideravelmente o custo da digestão anaeróbia.

A aplicação do resíduo de malte em alimentos para humanos e ração animal deve ser cuidadosamente avaliada, devido à presença de micro-organismos produtores de toxinas, que podem contaminá-los (LAILILA, 2015; VACLAVIKOVA *et al.*, 2013). Além disso, como a celulose e a hemicelulose são moléculas de grande cadeia carbônica ((C₆H₁₀O₅)_n), a digestão

² As principais etapas da produção de biogás são: hidrólise, acidogenese, acetogenese e metanogenese.

(humana e animal) é dificultada. Sendo assim, Bachmann Calvete e Féris (2022) recomendam a utilização do resíduo de malte como adsorvente, tanto na sua forma bruta, como na forma de carvão ativado, na produção de biocatalisadores, na síntese de biocarvão para remediação de solo e como reforço de compósitos.

O resíduo de malte já foi aplicado como biossorvente para remoção de íons metálicos (LI *et al.*, 2010; MANARIOTIS; FOTOPOULOU; KARAPANAGIOTI, 2015; WIERZBA; KŁOS, 2019) e corantes em matrizes aquosas (CHANZU; ONYARI; SHIUNDU, 2019; FRANCISKI *et al.*, 2018; SAFARIK; HORSKA; SAFARIKOVA, 2011; SILVA *et al.*, 2004), com eficiências de remoção variando entre 2% e 99%. Observa-se que a eficiência de adsorção foi amplamente variável, pois depende da química da superfície do adsorvente e da natureza química do adsorvato. Safarik, Horska e Safarikova (2011), determinaram a concentração residual em meio aquoso de 13 corantes diferentes após adsorção com adsorvente magnético obtido a partir de resíduo de malte. Os autores observaram uma concentração residual de 1% e 98% para os corantes verde de metila e azul do Nilo A, respectivamente. Os autores reportaram que as propriedades de adsorção, neste caso, são fortemente dependentes do tipo de corante utilizado.

É importante destacar que, embora o resíduo de malte tenha mostrado eficiência satisfatória na remoção de corantes e de íons metálicos de matrizes aquosas, não foram encontrados na literatura estudos utilizando o resíduo de malte como adsorvente para remoção de cafeína, constituindo uma das principais motivações deste trabalho. Adicionalmente, o resíduo de malte apresenta baixa área específica (inferior a $1 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) na forma bruta. As propriedades estruturais do resíduo de malte podem ser modificadas por meio de processos de ativação, transformando-o em um adsorvente que seja mais atrativo e eficiente para o uso em adsorção.

Existem três formas principais de ativação: a física, a química e a ativação físico-química ou combinada. De acordo com Zhang *et al.* (2020), a ativação física resulta em baixo rendimento do adsorvente e a ativação química requer o uso de agentes químicos. Já o método combinado, produz adsorventes com propriedades estruturais mais vantajosas, como alta área superficial específica e melhor rendimento quando comparado aos métodos de ativação essencialmente físicos ou químicos (ZHANG *et al.*, 2020).

Vários estudos da literatura têm reportado a ativação do resíduo de malte por diferentes agentes químicos, a destacar: hidróxido de potássio (KOH) (DE ARAÚJO *et al.*, 2020), hidróxido de sódio (NaOH) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) (NTAFLOU; VAKROS, 2020), poliacrilamida ($(\text{C}_3\text{H}_5\text{NO})_n$) (CHEN; XIONG, 2016), sais de ferro (II) e (III) (FONTANA; PETERSON; CECHINEL, 2018; SAFARIK; HORSKA; SAFARIKOVA, 2011) e dióxido de carbono (CO_2) (FRANCISKI *et al.*, 2018; GONÇALVES *et al.*, 2017). É importante salientar que o uso de cloretos metálicos como ativadores são proibidos em muitos países, devido à

corrosividade severa, enquanto que os ativadores de bases fortes, embora menos corrosivos, produzem baixo teor de carbono fixo na superfície do material (geralmente inferior a 30%) (CUONG *et al.*, 2019; LI *et al.*, 2020a; MOHAMMED *et al.*, 2015).

Os sais de ferro têm sido utilizados para modificação da superfície dos bioissorventes, devido às suas propriedades magnéticas, que facilitam a separação do sólido adsorvente do meio líquido por ação de um campo magnético externo. O processo de síntese de carvão ativado magnético foi estudado e patenteado por Lima *et al.* (2016), Lima *et al.* (2018) e Lima *et al.* (2019a), entretanto, os cátions metálicos podem lixiviar para o meio líquido, bem como bloquear os poros ou se ligar aos sítios de adsorção no processo de síntese do adsorvente, reduzindo a área superficial específica (BACHMANN *et al.*, 2022; KHOSRAVI *et al.*, 2018; YI *et al.*, 2019). Comportamento semelhante foi observado na ativação química de casca de arroz com polímeros, resultando também em bloqueio dos poros e redução de área (WU *et al.*, 2016). Já no caso da ativação por CO₂, a temperatura pode ser um fator limitante, uma vez que o desenvolvimento dos poros é afetado por temperaturas elevadas (acima de 800 °C), resultando em uma diminuição da área superficial específica (KWON *et al.*, 2018; LIU *et al.*, 2018). Kwon *et al.* (2018) estudaram a ativação por CO₂ de biocarvão obtido a partir de uma mistura de lignina e óxido de cobalto (Co₃O₄) em diferentes temperaturas e observaram um aumento na área superficial específica de 564,3 m²·g⁻¹ para 1173,5 m²·g⁻¹ quando a temperatura foi elevada de 700 °C para 760 °C seguido de uma redução abrupta para 0,91 m²·g⁻¹ quando a temperatura foi aumentada de 760 °C para 800 °C. De acordo com os autores, a redução na área superficial específica ocorreu devido ao colapso dos poros ocasionado pelo esgotamento da fonte de carbono ($C_{(g)} + CO_{2(g)} \rightleftharpoons 2CO_{(g)}$).

Alternativamente, o ácido fosfórico (H₃PO₄) tem sido recomendado como um agente químico adequado para ativação de biomassa (CHEN *et al.*, 2020; KAN *et al.*, 2015), devido à produção de adsorvente com alta área superficial específica (1216 m²·g⁻¹) e desenvolvimento de micro (0,56 cm³·g⁻¹) e mesoporos (0,25 cm³·g⁻¹) (TORRELLAS *et al.*, 2015). Além disso, o H₃PO₄ é utilizado para retardar a formação do alcatrão durante a carbonização (BOUDRAHEM; SOUALAH; AISSANI-BENISSAD, 2011; PORTINHO; ZANELLA; FÉRIS, 2017). Segundo El-Shafey e Al-Hashmi (2013), o H₃PO₄ também atua como um agente desidratante, com menor poder oxidativo e destrutivo do que o ácido sulfúrico. Por fim, o ácido residual da ativação do adsorvente pode ser facilmente convertido em fertilizante fosfatado por neutralização (EL-SHAFFEY; AL-HASHMI, 2013). Por esses motivos, o H₃PO₄ foi o agente de modificação química selecionado para melhorar as características estruturais do resíduo de malte utilizado neste trabalho.

A ativação física normalmente envolve a ação de calor, gases (CO₂, N₂) e vapor (DEVI; SAROHA, 2016; HASSAN *et al.*, 2020). A ativação em atmosfera inerte (N₂) em elevadas temperaturas (450 – 900 °C) é o método comumente empregado na obtenção de biocarvões

a partir de resíduo de malte (BOREL *et al.*, 2020; FRANCISKI *et al.*, 2018; GONÇALVES *et al.*, 2017; MAHMOOD *et al.*, 2013). Entretanto, de acordo com Ahiduzzaman e Islam (2016), a ativação sob atmosfera de N₂ adiciona custo à produção do carvão e resulta em uma configuração experimental complexa. O método térmico de aquecimento em forno mufla foi selecionado por ser uma técnica consolidada e tradicional (BIAN *et al.*, 2018), objetivando demonstrar a viabilidade da forma de preparação de adsorventes obtidos a partir de resíduo de malte, em condições normais disponíveis em atmosfera não controlada, cujas temperaturas de tratamento foram determinadas à partir de análises termogravimétricas.

Por fim, as técnicas de funcionalização permitem melhorar as propriedades de um determinado sólido ou ainda, transformá-lo em um outro material com propriedades bem distintas da matéria-prima precursora. Muito embora, sejam estratégias importantes para valorização de resíduos como o malte, há de se considerar que adicionam custo ao processo de adsorção, devido ao uso de agentes químicos e aos requisitos energéticos. Desta forma, também se torna interessante o estudo da regeneração do adsorvente.

2.5 Técnicas de regeneração do adsorvente

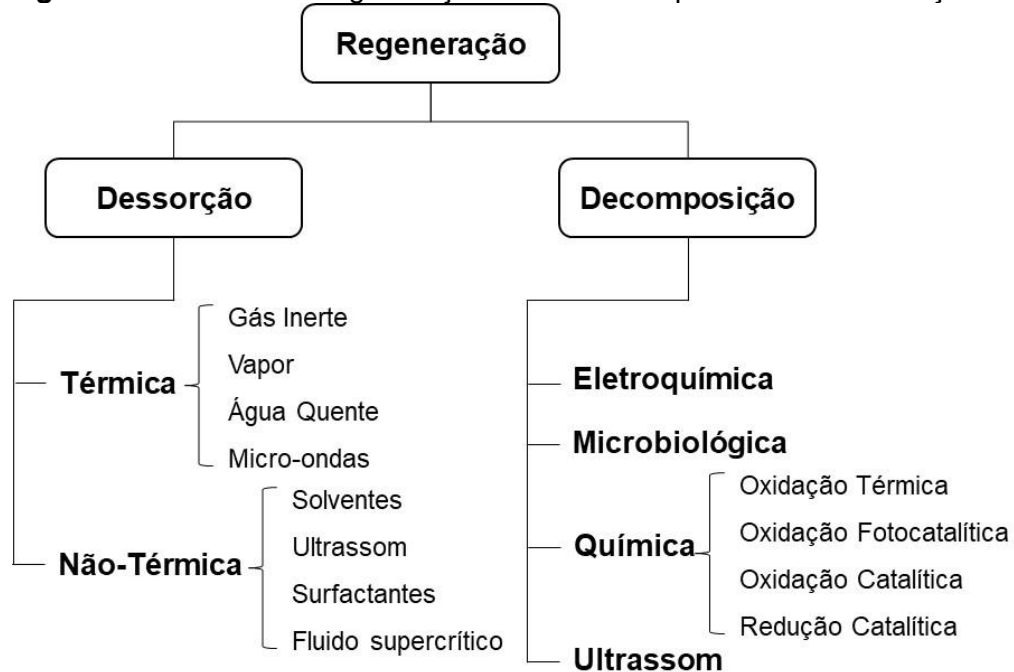
Um bom adsorvente deve apresentar capacidade de reutilização e recuperação para aplicações comerciais e industriais, contribuindo para a redução do custo associado à fabricação de adsorventes, além de ser importante para a comercialização bem sucedida de novos materiais adsorventes (DUTTA *et al.*, 2019; GUPTA *et al.*, 2020). Adicionalmente, a reutilização do adsorvente também contribui para a minimização do impacto ambiental resultante da disposição inadequada dos adsorventes saturados com poluentes perigosos (ZANELLA; TESSARO; FÉRIS, 2014).

As técnicas de regeneração consistem basicamente em desobstruir os poros do adsorvente, que se encontram saturados, de maneira que permita sua reutilização no processo de adsorção. De acordo com Zanella, Tessaro e Férís (2014), a regeneração pode ser classificada em métodos de dessorção, na qual há apenas transferência de massa do adsorvato da superfície do adsorvente para uma fase fluida, e de decomposição, na qual o adsorvato é parcial ou totalmente mineralizado. A Figura 7 mostra as principais técnicas de regeneração disponíveis.

Métodos de regeneração de adsorventes por dessorção com solventes orgânicos e agentes químicos têm sido reportado em diferentes estudos para regeneração de adsorventes utilizados na remoção de micropoluentes orgânicos da água (AN *et al.*, 2018; DE CARVALHO COSTA *et al.*, 2020; ESCUDERO-CURIEL; PAZOS; SANROMÁN, 2022; WANG *et al.*, 2021). Os métodos de regeneração com solventes e de oxidação química possuem como desvantagens o custo adicional com reagentes e a perda da capacidade de adsorção, devido

ao solvente residual adsorvido no adsorvente após o processo de regeneração (ZANELLA *et al.*, 2017). Além disso, a eficiência da regeneração dos métodos químicos depende das propriedades químicas do adsorvato e do solvente, como a solubilidade, hidrofobicidade, polaridade, massa molar e toxicidade bem como da natureza do adsorvente (DUTTA *et al.*, 2019; GONZÁLEZ *et al.*, 2002; LARASATI; FOWLER; GRAHAM, 2021).

Figura 7 – Técnicas de regeneração utilizadas em processos de adsorção.



Fonte: traduzido de Zanella, Tessaro e Féris (2014)

O uso de substâncias ácidas e alcalinas, apesar de promoverem uma alta eficiência de regeneração, deve ser evitado, pois tendem a destruir a estrutura dos biossorventes ocasionando redução de massa (BASKAR *et al.*, 2022; LATA; SINGH; SAMADDER, 2015) ou, ainda, requerem a reativação dos sítios ativos do adsorvente decorrente da redução do grau de protonação da superfície do adsorvente (BASKAR *et al.*, 2022; GUPTA *et al.*, 2020). Dessa forma, técnicas de regeneração que envolvessem agentes químicos não foram consideradas como uma opção para este trabalho, devido à natureza do resíduo de malte (biomassa), bem como para contornar a desvantagem associada à geração de um efluente adicional, que necessitaria de tratamento (DUTTA *et al.*, 2019), seja para recuperação do adsorvato ou do agente químico utilizado.

O método de regeneração por fluidos supercríticos também não foi considerado neste trabalho, pois apesar de reduzir o tempo de processo em relação às técnicas anteriormente citadas, exige condições de pressões elevadas, o que tende a incrementar os custos do processo e limitar a aplicação em escala comercial (BASKAR *et al.*, 2022). Da mesma forma, o uso de regeneração por técnicas de oxidação/redução catalítica possui aplicação limitada,

conforme os motivos apresentados na seção 2.2.1 (necessidade de requisitos energéticos, catalisadores, formação de compostos intermediários de toxicidade desconhecida etc.).

A decomposição microbiológica, apesar de possibilitar a mineralização de poluentes, depende essencialmente da ação de micro-organismos. Assim, são necessários nutrientes e condições ambientais favoráveis para a manutenção do processo, sendo fundamental que o poluente a ser dessorvido não seja tóxico aos organismos vivos utilizados (ABROMAITIS *et al.*, 2016; SARKAR *et al.*, 2012). Por fim, a técnica de regeneração por micro-ondas, embora seja muito promissora, por sua capacidade de aquecimento em nível molecular, é relativamente complicada para uma aplicação comercial devido à falta de uniformidade no aquecimento do material e a necessidade de equipamentos de alto custo (NÜCHTER *et al.*, 2004; YUEN; HAMEED, 2009).

A regeneração térmica compreende o aquecimento do adsorvente, geralmente em atmosfera inerte (N_2), para degradar ou remover o adsorvato e, simultaneamente, manter as propriedades estruturais do adsorvente (LOBATO-PERALTA *et al.*, 2021; MOMINA; SHAHADAT; ISAMIL, 2018). Esse método é, atualmente, aplicado para a regeneração de carvão ativado em nível industrial e comercial (BASKAR *et al.*, 2022; YUEN; HAMEED, 2009). O ultrassom, por sua vez, consiste na liberação de ondas sonoras de alta frequência capazes de produzir efeitos físicos e químicos, como a dessorção e, ocasionalmente, a degradação do adsorvato, devido ao colapso das bolhas produzidas pela cavitação e à formação de espécies oxidantes fortes e não seletivas (DE CARVALHO COSTA *et al.*, 2020; NUNES *et al.*, 2021; TAO *et al.*, 2019). Segundo Nunes *et al.* (2021), é um método de regeneração eficaz e, operacionalmente, simples.

Sendo assim, os métodos de dessorção por ultrassom e de decomposição por oxidação térmica em atmosfera não controlada (ar atmosférico) foram selecionadas para estudo. A opção por oxidação térmica em atmosfera não controlada deu-se em razão da menor complexidade experimental quando comparada a atmosfera inerte (N_2). Apesar da necessidade de requisitos energéticos, os métodos de ultrassom e de oxidação térmica foram selecionados para recuperação do resíduo de malte funcionalizado, pois, considerando o levantamento bibliográfico das técnicas de regeneração:

- não requerem a utilização de agentes químicos como ácidos, álcalis, surfactantes e solventes, o que implicaria na geração de efluentes contaminados que necessitam de tratamento adequado;
- não necessitam de catalisadores, o que acarretaria custo adicional para aquisição e recuperação do catalisador;
- possuem maior simplicidade operacional para aplicação em escalas comercial e industrial, quando comparados ao método de regeneração por micro-ondas, por exemplo;

- são operados em condições normais de pressão atmosférica, o que implica em custos reduzidos, se comparados a sistema de regeneração por fluidos supercríticos;
- não necessitam de correntes de vapor e de água quente, o que ocasionaria incremento energético do processo.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais, os reagentes e os equipamentos utilizados, e descritas as metodologias adotadas neste trabalho. A síntese dos adsorventes foi realizada no Laboratório de Engenharia Química do Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul (IFRS) – Campus Feliz. Os ensaios de adsorção foram realizados no Laboratório de Separações e Operações Unitárias (LASOP), enquanto os ensaios de regeneração e as análises de caracterização dos adsorventes foram realizados na Central Analítica, ambos no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (DEQUI-UFRGS). As análises de detecção de cafeína em matriz real foram realizadas no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (IQ-UFRGS).

3.1 Materiais

Nesta seção serão apresentados os materiais e equipamentos utilizados no preparo e caracterização dos adsorventes, bem como nos ensaios de adsorção.

3.1.1 Sólido adsorvente

O resíduo de malte utilizado como precursor para os adsorventes deste trabalho é majoritariamente do tipo Pilsen e foi doado por uma cervejaria artesanal, localizada no município de Porto Alegre, no Rio Grande do Sul.

3.1.2 Reagentes

Para a impregnação ácida do resíduo de malte *in natura*, foi utilizado ácido fosfórico comercial (H_3PO_4 , Dinâmica, $\pm 85\%$).

Todos os ensaios de adsorção foram realizados com água destilada. No preparo das soluções para os ensaios de adsorção foram utilizados: azul de metileno ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Synth, P.A.), como corante catiônico, vermelho reativo 120 ($\text{C}_{44}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{N}_{14}\text{Na}_6\text{O}_{20}\text{S}_6$, Sigma-Aldrich RO 378, P.A.) como corante aniônico, dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Dinâmica, 99%) sulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Dinâmica, 99%), fosfato de potássio monobásico (KH_2PO_4 , Vetec, 99%) e cafeína ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$, Sigma-Aldrich, $\geq 99,0\%$). Para o preparo das soluções para correção de pH, foram usados ácido clorídrico (HCl, Vetec, 32%) e hidróxido de sódio (NaOH, Synth, P.A.).

3.1.3 Equipamentos

Para a obtenção dos adsorventes e para os ensaios de adsorção foram utilizados os seguintes equipamentos:

- analisador de tamanho de poros e área superficial específica (Quantachrome, Nova 4000e);
- espectrofotômetro de infravermelho (PerkinElmer, Frontier);
- difratômetro de raio-X (Bruker, D2 Phaser);
- analisador termogravimétrico (TA Instruments, SDT Q600);
- analisador de carbono orgânico total (Shimadzu, TOC-VCSH);
- cromatógrafo líquido de alta eficiência (Agilent 1100 Series) acoplado ao espectrômetro de massas (Applied Biosystems, API 5600) (sistema LC-qTOF-MS);
- microscópio eletrônico de varredura (Phenom World, Phenom ProX);
- espectrofotômetro de absorção molecular UV-Vis (Pro-tools, 1100);
- turbidímetro (Hanna, HI88703);
- balança analítica (Ohaus, Adventurer, AR3130);
- pæagãmetro (Ohaus, Starter 3100);
- condutivímetro (AZ, 86505);
- banho ultrassônico (Unique, UltraCleaner 1600 A);
- teste de jarros (Spencer);
- agitador de Wagner (Marconi, MA 160BP);
- agitador de bancada (Cientec, CT-71RN);
- agitador orbital refrigerado (NewLab, NL 161-04);
- estufa com circulação forçada (Lucadema, Luca-80/60);
- mufla (Junges, 24010);
- liquidificador doméstico (Britânia, Diamante Black 600 W).

3.2 Métodos

Nesta seção serão apresentados os métodos de preparo dos adsorventes, dos ensaios de adsorção (preliminares, condições ótimas, estudos cinéticos e de isoterma) e regeneração. As condições nas quais as análises de caracterização realizadas nos adsorventes também são brevemente descritas.

3.2.1 Preparo dos adsorventes

O resíduo do malte de cerveja foi lavado abundantemente com água corrente. Para tanto, o resíduo foi segregado em porções de, aproximadamente, 300 g e suspenso em 1,2 L de água da torneira. Em seguida, foi agitado manualmente por alguns instantes. Esse processo foi repetido por quatro vezes, até que o grau de clarificação do sobrenadante ficasse igual ou superior a 80% em relação à primeira água de enxague. O sobrenadante foi decantado por 12 h, filtrado em papel qualitativo e a absorbância foi medida no espectrofotômetro de absorção molecular UV-Vis à 215 nm (comprimento de onda de máxima absorção). O grau de clarificação do sobrenadante foi calculado de acordo com a equação (6):

$$\%Clarificação = \left(\frac{A_0 - A_f}{A_0} \right) * 100 \quad (6)$$

Onde, A_0 e A_f são as absorbâncias iniciais e finais da amostra, respectivamente.

Após a lavagem, o material foi seco a 105 °C por 48 h em estufa de circulação forçada, de acordo com metodologia proposta por Mildemberg (2019), em seguida, moído em um liquidificador doméstico e classificado em partículas entre 100 e 30 *mesh*, equivalentes às aberturas de 0,15 mm e 0,60 mm nas peneiras de série Tyler (Tamis Produtos Laboratoriais LTDA). Esse material, denominado adsorvente bruto moído (AD-B), foi testado como adsorvente e, também, funcionalizado. Para obtenção dos adsorventes funcionalizados foram realizados três tipos de tratamento a partir do adsorvente bruto: a carbonização (que resultou no AD-C), a impregnação ácida (AD-A) e as técnicas combinadas (que produziram o AD-AC). Na Figura 8 é mostrada, resumidamente, por meio de um fluxograma, a rota de obtenção de cada adsorvente e o Quadro 4 indica os tipos de tratamento que foram realizados.

Figura 8 – Fluxograma com as rotas de preparo de cada adsorvente.



Fonte: a Autora (2022)

Quadro 4 – Denominação e características dos tratamentos empregados para funcionalização do adsorvente bruto.

Denominação	Tipo do sólido adsorvente	Características do tratamento
AD-C	Resíduo de malte lavado, seco, moído e classificado após carbonização.	Aquecido em mufla a 300 °C por 1 h e 30 min em atmosfera de ar. A temperatura do tratamento térmico foi definida a partir do ponto de máximo da curva da derivada da análise termogravimétrica.
AD-A	Resíduo de malte lavado, seco, moído e classificado após tratamento com H ₃ PO ₄ .	A obtenção deste adsorvente foi realizada com ácido fosfórico comercial (85% v/v) na proporção de 2,5 mL de H ₃ PO ₄ por grama de AD-B de acordo com metodologia adaptada de Portinho, Zanella e Féris (2017). O AD-B foi deixado em contato com o ácido por 24 h e em seguida, colocado em estufa a 105 °C por 24 h. Após foi enxaguado com água destilada até que o pH permanecesse ou ficasse maior ou igual a 4,0. Em seguida foi seco à 105 °C por 24 h.
AD-AC	Resíduo de malte lavado, seco, moído e classificado após tratamento com H ₃ PO ₄ , seguido de carbonização.	Para obtenção do AD-AC foi realizado o mesmo procedimento para preparo do AD-A e, na sequência, realizou-se o tratamento térmico em mufla a 550 °C, por 1 h em atmosfera de ar. A temperatura do tratamento térmico foi determinada pelo ponto de máximo da curva da derivada da análise termogravimétrica.

Fonte: a Autora (2022)

A seguir serão apresentadas as técnicas utilizadas para caracterização dos materiais obtidos e testados como adsorventes.

3.2.2 Caracterização do adsorvente

A caracterização do adsorvente bruto e funcionalizado foi realizada com objetivo de conhecer as propriedades funcionais e estruturais de cada tipo de adsorvente.

a) *Determinação da umidade do resíduo*

A determinação de umidade média do resíduo foi realizada a 105 °C, por 24 h, de acordo com metodologia proposta por Mildemberg (2019). O percentual de umidade foi calculado pela equação (7).

$$\%Umidade = \left(\frac{m_i - m_f}{m_i - m_c} \right) * 100 \quad (7)$$

Onde, m_i é a massa inicial da cápsula com a amostra e m_f é a massa final da cápsula com a amostra após a secagem e m_c é a massa da cápsula vazia, em gramas. Este ensaio foi realizado em triplicata.

b) *Determinação do pH_{PCZ}*

Para determinação do pH no qual o ponto de carga do adsorvente é zero (pH_{PCZ}) foi utilizado o método dos 11 pontos, adaptado do trabalho de Robles e Regalbutto (2004). Para tanto, foram preparadas suspensões aquosas dos adsorventes nos pHs: 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0; 10,0; 11,0 e 12,0, que foram ajustados com soluções de HCl e NaOH 0,1 mol·L⁻¹. As suspensões foram mantidas sob agitação no agitador orbital (25 °C) por 24 h. Transcorrido esse tempo, o pH foi medido novamente e foi traçada uma curva, que relacionava os pHs inicial e final medidos. Por fim, o pH_{PCZ} foi obtido a partir do valor médio entre os pontos que apresentaram tendência a um mesmo valor.

c) Determinação das temperaturas operacionais dos tratamentos térmicos

Com o objetivo de determinar as condições de temperatura adequadas para os tratamentos térmicos, foram realizadas as análises termogravimétricas (TGA) dos adsorventes AD-B e AD-A. As análises foram realizadas em analisador termogravimétrico, com vazão de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de Ar Sintético (5.0) e taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

d) Determinação dos grupos funcionais presentes na superfície

Os adsorventes foram analisados por Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR MIR), no modo de reflexão total atenuada universal (UATR), na faixa de 4000 a 650 cm^{-1} , com 32 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} . Também foram feitas análises no adsorvente AD-AC antes e após a adsorção da cafeína, nas melhores condições obtidas experimentalmente.

e) Determinação da área superficial específica, tamanho e volume de poros

A área superficial específica, o volume e a distribuição do tamanho dos poros foram determinados através das isotermas de adsorção e dessorção de N_2 e analisadas pelos métodos Brunauer-Emmett-Teller (BET) (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938) e Barrett-Joyner-Halenda (BJH) (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951), respectivamente. As amostras de AD-C e AD-AC foram previamente secas a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h e em seguida, no caso submetidas à desgaseificação por 16 h a $300 \text{ }^\circ\text{C}$. As amostras de AD-B e de AD-A foram secas nas mesmas condições e em seguida desgaseificadas por 16 h a $105 \text{ }^\circ\text{C}$, uma vez que temperaturas superiores poderiam provocar alterações estruturais na amostra. O adsorvente AD-AC também foi analisado após cada ciclo de regeneração.

f) Obtenção de informações sobre a estrutura cristalográfica

A estrutura cristalina dos adsorventes foi avaliada por Difractometria de Raios X (DRX) através das medidas das distâncias basais existentes na cela unitária (número de átomos). As amostras foram submetidas à incidência de Raios X ($\text{Cu (K}\alpha$)), numa faixa de varredura de 5° a 75° (2θ), tamanho de passo de $0,05^\circ$ e tempo por passo de 1,0 s.

g) Avaliação dos aspectos morfológicos

A fim de avaliar os aspectos morfológicos do adsorvente bruto e dos adsorventes funcionalizados, foi realizada a análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As amostras foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura, com tensão de aquecimento de 10 kV e ampliação de 225 vezes.

3.2.3 Ensaios de Adsorção

Os ensaios de adsorção foram divididos em três etapas principais: ensaios preliminares, determinação das condições ótimas e ensaios cinéticos e de isotermas. Uma descrição detalhada de cada etapa é apresentada a seguir.

3.2.3.1 Testes preliminares

Os ensaios de adsorção preliminares foram realizados para cada adsorvato individualmente, em pH natural, na faixa de 4,0 a 6,5, dependendo do tipo do adsorvente, em duplicatas, em agitador de Wagner a 30 rpm por 60 min. A proporção utilizada foi de 1 g de adsorvente para 100 mL de solução aquosa. Após a adsorção, as soluções foram filtradas em papel filtro de celulose qualitativo (porosidade média de 14 μm) e foi medida a absorbância do filtrado em espectrofotômetro de absorção molecular na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), no comprimento de onda de máxima absorção de cada adsorvato e de acordo com as metodologias apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Concentração inicial, comprimento de onda da máxima absorção dos diferentes adsorvatos e metodologias utilizados no desenvolvimento do trabalho.

Adsorvato	$C_{estoque}$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	C_0 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Comprimento de onda (ηm)	Metodologia
Azul de metileno	100	20	660	Leitura direta
Vermelho reativo 120	100	20	535	Leitura direta
Cr^{6+}	500	5	540	<i>Standard Methods</i> 3500-Cr B (APHA, 2012)
NH_4^+	1000	10	425	ASTM D1426 - <i>Test Method A - Direct Nesslerization</i>
PO_4^{3-}	1000	10	420	<i>Standard Methods</i> 4500-P.C (APHA, 2012)
Cafeína	1000	20	273	Leitura direta

Fonte: a Autora (2022)

As concentrações iniciais (C_0) dos adsorvatos utilizadas variaram de 5 a 20 mg·L⁻¹ (Tabela 3) e foram preparadas a partir de solução estoque, cujas concentrações foram determinadas à partir de estudos anteriores realizados pelo grupo de pesquisa. A eficiência de adsorção foi calculada pela equação (1) (seção 2.3.1). As curvas de calibração obtidas para cada soluto estão apresentadas no APÊNDICE A. As concentrações dos solutos em solução foram obtidas por meio da equação de Beer, descrita neste trabalho genericamente por $A = a.C$, onde A é a absorvância, a é o coeficiente angular e C é a concentração do adsorvato em solução aquosa. Lembrando que $a = \varepsilon.b$, onde ε é a absorvidade molar em L·(cm·mol)⁻¹ e b é o comprimento do caminho óptico em cm, que neste caso é de 1 cm (largura da cubeta).

Complementarmente, também foram realizados ensaios de adsorção (testes de controle) com os adsorventes bruto (AD-B), carbonizado (AD-C), acidificado (AD-A) e acidificado e carbonizado (AD-AC), em água destilada, nas mesmas proporções dos ensaios de adsorção relatadas anteriormente, sem adição dos adsorvatos. Foi efetuada a medida do pH do filtrado e da sua absorvância em espectrofotômetro de absorção molecular (UV-Vis) na faixa de 200 a 900 nm. No caso dos adsorventes que apresentaram interferência na leitura da absorvância (AD-B, AD-C e AD-A), o filtrado dos testes de controle foi utilizado como branco para zerar o equipamento e determinar a concentração final de soluto remanescente após os testes de adsorção realizados com o adsorvato. Para o AD-AC, como não foi observada interferência na leitura de absorvância a partir da varredura do filtrado, o próprio solvente (água destilada) foi usado como branco.

Com base nos resultados dos estudos preliminares e dada a relevância ambiental, a cafeína foi o poluente selecionado para estudos mais aprofundados. Os procedimentos metodológicos realizados a partir do item 3.2.3.2 foram realizados utilizando-se o adsorvente AD-AC, uma vez que este apresentou melhor eficiência de remoção para o soluto escolhido, no caso, a cafeína. Suas características serão discutidas na seção de resultados (seção 4).

3.2.3.2 Determinação das condições ótimas de adsorção

A fim de selecionar os fatores que exercem influência significativa no processo de adsorção da cafeína, bem como determinar as condições ótimas de adsorção, foi utilizada a metodologia de superfície de resposta (MSR). Para tanto, foi proposto um planejamento composto central (PCC), com quatro repetições no ponto central. Pontos axiais também foram adicionados ao planejamento para verificar a possibilidade da não linearidade nos valores da eficiência de remoção em função dos fatores estabelecidos neste estudo.

O planejamento experimental e a análise dos dados foram realizados no software Statística 7.0 (StatSoft®) e os efeitos de variabilidade nas respostas atribuídas aos fatores

não controláveis foram amenizados por randomização na ordem de execução dos ensaios. As variáveis independentes estudadas foram o pH, a dosagem de adsorvente ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) e a concentração inicial de soluto ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e a variável dependente, ou variável resposta, foi o percentual de remoção (%R). A seleção dos fatores (variáveis), bem como de seus respectivos níveis foram realizados com base na revisão de literatura (BACHMANN *et al.*, 2021), e nos resultados dos testes preliminares. Na Tabela 4 são apresentados os fatores e os respectivos níveis que foram avaliados com as respectivas variações.

Tabela 4 – Fatores e respectivos níveis utilizados no planejamento experimental para a adsorção de caféina.

Fator	Variável codificada	Níveis				
		-1,6818	-1	0	+1	+1,6818
pH	x_1	2,64	4	6	8	9,36
Dosagem ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	x_2	1,60	5	10	15	18,40
C_0 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	x_3	6,36	20	40	60	73,64

Fonte: a Autora (2022)

Pelos resultados do PCC, foram determinados os coeficientes de regressão para o percentual de remoção (%R) e realizada a análise de variância (ANOVA) a um nível de significância de 5%. Os dados experimentais foram ajustados a um modelo polinomial de segunda ordem, segundo a equação (8), considerando os componentes lineares, quadráticos e de interação que apresentam efeito significativo sobre a resposta (MONTGOMERY; RUNGER, 2003).

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j \quad (8)$$

Onde Y é a variável dependente, β_0 é definido como uma constante, β_i é o coeficiente linear, β_{ii} é o coeficiente quadrático e β_{ij} é o coeficiente do produto de interação; x_i e x_j são os níveis das variáveis independentes (fatores) enquanto k é o número de fatores estudados.

As melhores condições de pH, dosagem de adsorvente e C_0 são indicadas pelos valores críticos³, que são determinados pela derivação parcial do modelo de regressão. Os ensaios de adsorção estabelecidos na matriz experimental (Tabela 4) foram realizados em agitador do tipo orbital, a 25 °C, 150 rpm por 60 min, uma vez que o agitador de Wagner, utilizado nos ensaios preliminares, não possui controlador de temperatura. As condições

³Na matemática, um ponto crítico, também chamado de ponto estacionário é definido como um ponto no domínio de uma função onde a primeira derivada é nula ou não é definida.

operacionais foram definidas com base em experimentos anteriormente realizados pelo grupo de pesquisa e em um levantamento prévio na literatura para adsorção de cafeína em matrizes aquosas (BACHMANN; CALVETE; FÉRIS, 2021).

3.2.3.3 Estudos cinético e de isoterma

Os ensaios de adsorção para obtenção dos dados cinéticos e de equilíbrio foram realizados em duplicata, em agitador orbital a 150 rpm, nas melhores condições determinadas, que foram pH natural ($4,05 \pm 0,1$), massa de adsorvente de 2 g para 100 mL de solução de cafeína com concentrações variáveis especificadas a seguir. Para o estudo do tempo de contato e da cinética de adsorção, foram realizados ensaios de adsorção a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\pm 1,0 \text{ }^\circ\text{C}$), nas três concentrações iniciais de cafeína estudadas ($20, 40$ e $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) variando o tempo até que o equilíbrio fosse atingido ($0, 5, 10, 15, 25, 40, 60, 80, 100, 120$ e 140 min). A quantidade de cafeína adsorvida por grama de adsorvente para cada tempo de contato foi calculada por meio da equação (9).

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{w} \cdot V \quad (9)$$

Onde q_t é a quantidade de cafeína adsorvida por grama do adsorvente AD-AC no tempo t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); C_0 e C_t são as concentrações de cafeína no início e no tempo t ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), respectivamente; V é o volume da solução de cafeína (L); e, por fim, w é a massa de adsorvente (g). Os dados experimentais obtidos foram ajustados por meio de regressão não linear dos modelos PPO, PSO e Elovich apresentados previamente (Quadro 2 seção 2.3.3) no software Matlab versão 2015a (MathWorks®).

Para obtenção das isotermas de equilíbrio foi variada a concentração inicial de cafeína ($0, 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 160, 200, 300, 400$ e $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Os ensaios de adsorção foram realizados em um tempo de contato de 100 min (equilíbrio) nas temperaturas de $15, 25, 35, 45$ e $55 \text{ }^\circ\text{C}$. Os resultados experimentais foram ajustados por meio de regressão não linear aos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson, apresentados previamente (Quadro 3, seção 2.3.4) no software Matlab versão 2015a (MathWorks®). É importante destacar que para a seleção dos modelos que melhor descrevem os dados cinéticos e os de equilíbrio, foram utilizados dois critérios estatísticos clássicos: o coeficiente de determinação (R^2) e o coeficiente de determinação ajustado (R_{adj}^2), e três critérios estatísticos bayesianos: critério de informação de Akaike (AIC), critério de informação de Akaike corrigido (AIC_c) e critério de informação Bayesiano (BIC).

3.2.4 Ensaios de regeneração do adsorvente

Com o intuito de estudar a capacidade de regeneração do adsorvente para reuso em ensaios de adsorção, foram testados dois métodos de regeneração, por ultrassom e por oxidação térmica. A regeneração por ultrassom foi realizada em banho ultrassônico, com potência fixa de 40 kHz, uma vez que o equipamento não permite alternar a frequência, variando-se os tempos de exposição (2,5; 5; 10; 15 e 30 min). Os adsorventes AD-AC após adsorção deixados em temperatura ambiente por dois dias para evaporação do excesso de água e, então, adicionados em água destilada, na mesma proporção dos ensaios de adsorção (2 g para 100 mL). Transcorrido o tempo de regeneração no banho ultrassônico, as amostras foram filtradas em papel filtro qualitativo, deixadas novamente em temperatura ambiente por dois dias para evaporação do excesso de água e empregadas em um novo ensaio de adsorção, completando assim um ciclo de regeneração. É importante destacar que os ensaios de adsorção foram realizados nas melhores condições operacionais: pH natural, 2 g de AD-AC e 100 mL de solução de cafeína com concentração inicial de 60 mg·L⁻¹.

A regeneração por oxidação térmica foi realizada à 285 °C, em mufla sem atmosfera controlada, para tempos variáveis de 5, 15, 30 e 60 min. A temperatura e a faixa de tempo utilizados nos ensaios de oxidação térmica foram determinados previamente, por meio de análises termogravimétricas, considerando-se a temperatura e o tempo de decomposição térmica de uma amostra de 10 mg de cafeína (P.A.). A porção do adsorvente AD-AC, após a adsorção, foi deixada em temperatura ambiente de um dia para o outro para a remoção do excesso de umidade e depois inseridas na mufla. Em seguida, foi acondicionada em dessecador de vidro até atingir a temperatura ambiente e, então, utilizada em um novo ensaio de adsorção (condições ótimas), completando assim, o ciclo de oxidação térmica.

De posse do melhor resultado para cada tipo de regeneração (ultrassônica e térmica), foram realizados ciclos de regeneração subsequentes até que a eficiência de remoção fosse reduzida em cerca de 40% em relação à remoção inicial. Todos os ensaios foram realizados em triplicata. Além disso, análises da determinação da área superficial específica e do volume de poros foram realizadas a cada ciclo de regeneração, a fim de verificar a liberação dos poros do adsorvente.

3.2.5 Estudo da aplicação do adsorvente em uma matriz aquosa real

A eficiência de remoção de cafeína pelo AD-AC foi estudada em uma amostra de matriz aquosa real proveniente de manancial superficial. Para tanto, esta foi caracterizada e submetida a um tratamento físico-químico, com o intuito de reproduzir o tratamento realizado nas estações de tratamento de águas para remover sólidos dissolvidos e, em seguida, foi

realizado o ensaio de adsorção. Dando continuidade, é apresentada uma descrição detalhada das análises de caracterização da matriz real, das etapas do tratamento físico-químico e da técnica de determinação analítica utilizada na quantificação da cafeína.

3.2.5.1 Amostragem da matriz real

As amostras de água bruta foram coletadas do arroio Dilúvio, que atravessa uma região densamente urbanizada (400.000 hab) do município de Porto Alegre, no Rio Grande do Sul – Brasil. O Dilúvio tem sua nascente na zona leste da cidade, percorrendo 12 km até desaguar no Lago Guaíba, que constitui a principal fonte de abastecimento de água de Porto Alegre e região metropolitana. Ao longo do arroio são lançados efluentes sanitários que comprometem a qualidade da água.

A coleta de água do arroio foi realizada no ponto em vermelho sinalizado na Figura 9 ($30^{\circ}2'49''\text{S } 51^{\circ}13'58''\text{O}$), a cerca de 0,5 m de profundidade e a 2,0 m da margem. A água coletada foi acondicionada em cinco bombonas de politereftalato de etileno com capacidade de 5 L cada. Após a coleta as amostras foram levadas imediatamente para o laboratório, a fim de minimizar a degradação da amostra, onde foram passadas por uma peneira (0,15 mm) para remoção de sólidos grosseiros em suspensão, então serem analisadas e tratadas.

Figura 9 – Imagem de satélite do ponto de amostragem de água bruta ($30^{\circ}2'49''\text{S } 51^{\circ}13'58''\text{O}$).



Fonte: Google Earth (2022)

É importante destacar que o ponto e as condições de amostragem (distância da margem e profundidade) foram baseados no trabalho de *Arsand et al.* (2018), dado que os

autores reportaram concentrações de cafeína superiores a $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ em local muito próximo a esse ponto. O ponto também pode ser considerado um ponto estratégico, uma vez que se encontra praticamente na foz do arroio Dilúvio, o que em tese, aumenta a probabilidade de ocorrência de cafeína na matriz.

3.2.5.2 Caracterização da matriz real

As amostras de água bruta, após tratamento físico-químico e após a adsorção, foram caracterizadas por meio da medição ou determinação em triplicata dos seguintes parâmetros:

- Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
- pH
- Condutividade (μS)
- Turbidez (NTU)
- Alcalinidade total ($\text{mg CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$)
- Matéria orgânica (medida da absorbância a 254 nm e 436 nm)
- Carbono Orgânico Total – COT ($\text{mg C}\cdot\text{L}^{-1}$)
- Carbono Inorgânico – CI ($\text{mg C}\cdot\text{L}^{-1}$)

As medidas de temperatura, pH, condutividade e turbidez das amostras foram realizadas diretamente em termômetro digital (Pró-Análise, 16191), pHmetro (Ohaus, Starter 3100), condutímetro (AZ, 86505) e turbidímetro (Hanna, HI88703), respectivamente. A alcalinidade total foi determinada pelo método titulométrico, de acordo com o Manual Prático de Análise de Águas da Fundação Nacional de Saúde (FUNASA, 2013, pg. 43).

A presença de matéria orgânica foi monitorada por espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta, a 254 nm por ser considerada o comprimento de onda de máxima absorção relacionado a contribuição de substâncias húmicas (BATTIN, 1998; COSTA MONTEIRO *et al.*, 2020; JAFFÉ *et al.*, 2004; ZEPP; SCHLOTZHAUER, 1981). A absorbância a 436 nm também foi monitorada, pois, de acordo com Battin (1998) é próxima do pico de máxima absorbância do azul da clorofila α (400 nm), indicativo da presença de biomassa de origem algal. Além disso, também foi determinado o índice UV-Visível (Abs254/Abs436), que costuma ser utilizado para avaliar o histórico de transformações da matéria orgânica em ambientes aquáticos (COSTA MONTEIRO *et al.*, 2020; JAFFÉ *et al.*, 2004).

A determinação do carbono total, e das frações orgânica e inorgânica foi realizada em analisador de carbono orgânico total (Shimadzu, TOC-VCSH). É importante destacar que as amostras de água foram previamente filtradas em membrana de acetato de celulose lisa de $0,20 \mu\text{m}$ (Unifilm) e acondicionadas a 4°C até o momento da análise, não excedendo o período de 24 h entre a coleta da amostra e a determinação analítica.

3.2.5.3 Descrição do processo de tratamento físico-químico da matriz real

A fim de minimizar a possível interferência da matéria orgânica na adsorção da cafeína, a matriz real foi submetida à um tratamento físico-químico preliminar. A água bruta foi submetida a um ensaio de coagulação em teste de jarros (*Jar-Test*), utilizando sulfato de alumínio hidratado ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14-18\text{H}_2\text{O}$), de acordo com o Manual Prático de Análise de Águas da Fundação Nacional de Saúde (FUNASA, 2013, pg. 74).

Para tanto, 1 L da água bruta previamente peneirada foi adicionada em cada jarro. Em seguida, foi ligada a agitação do equipamento em 20 rpm, subindo para o patamar de 100 rpm, com tempo de transição de 25 s. Após estabilizar a velocidade de agitação em 100 rpm, dosagens de sulfato de alumínio de 10, 15, 20, 40, 60 e 80 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ foram adicionadas nos jarros de 1 a 6, respectivamente e simultaneamente. A agitação foi mantida em 100 rpm por 2,5 min, reduzida para 75 rpm e, posteriormente, para 50 rpm, com tempo de transição de 30 s. A agitação foi mantida em 50 rpm por 20 min. Em seguida as amostras foram deixadas em repouso por 30 min para que ocorresse a sedimentação. É importante destacar que não foi necessário efetuar ajustes no pH ($7,38 \pm 0,02$) pois este estava dentro da faixa ótima de coagulação por varredura para o sulfato de alumínio conhecida na literatura, no caso entre 7,0 e 8,0 (AMIRTHARAJAH e MILLS, 1982 apud FERNANDES *et al.*, 2010).

O ensaio de coagulação foi repetido em pH natural de $7,38 \pm 0,02$ e com dosagem ótima de sulfato de alumínio de 40 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Após a sedimentação, as amostras foram filtradas em papel filtro qualitativo de celulose com porosidade média de 14 μm e, em seguida, utilizadas nos ensaios de adsorção nas condições ótimas de dosagem de adsorvente ($20 \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), tempo de contato (100 min) e em pH natural de $6,36 \pm 0,02$.

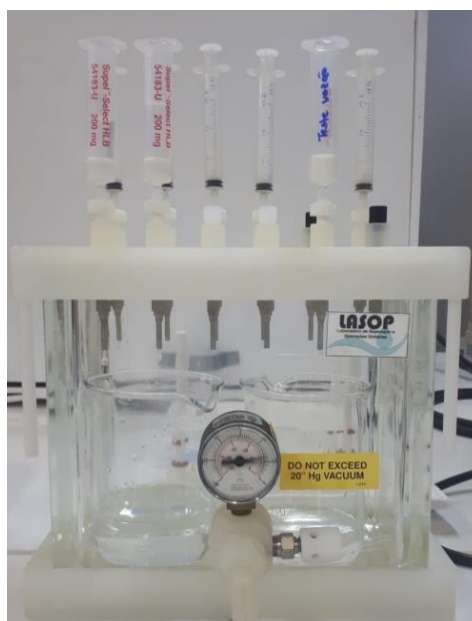
3.2.5.4 Detecção de cafeína na matriz real

A detecção de cafeína nas amostras de água bruta, após tratamento físico-químico e após adsorção foi realizada de acordo com a metodologia adaptada de Arsand *et al.* (2018). A metodologia consiste em duas etapas principais: uma de preparo e condicionamento das amostras por meio de extração em fase sólida (EFS) e outra de análise por cromatografia líquida de ultra eficiência acoplada a espectrômetro de massa com analisador de tempo de voo (UHPLC-qTOF-MS). A EFS das amostras foi realizada utilizando uma caixa coletora de extração a vácuo com capacidade para 12 cartuchos simultâneos (Figura 10).

Foram utilizados cartuchos Supel Select HBL SPE 200 mg com capacidade de 6 mL da marca Supelco. Os cartuchos foram condicionados com 3 mL de metanol com 50 $\text{mM}\cdot\text{L}^{-1}$ de ácido acético, 3 mL de acetona com 50 $\text{mM}\cdot\text{L}^{-1}$ de ácido acético e 3 mL de solução de metanol 5% (v/v) preparada com água Mili-Q (18,2 μS), a uma taxa de fluxo de

aproximadamente $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Em seguida, foi realizado o carregamento da amostra (400 mL) a uma taxa de aproximadamente $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Finalizado o carregamento da amostra, os cartuchos foram secos sob vácuo (cerca de 16 mmHg) por 10 min . Em seguida, procedeu-se a eluição com 6 mL de metanol com $50 \text{ mM}\cdot\text{L}^{-1}$ de ácido acético seguido de 6 mL de acetona com $50 \text{ mM}\cdot\text{L}^{-1}$ de ácido acético. O extrato foi reduzido a um volume entre 100 e $200 \mu\text{L}$, à 42°C em atmosfera de N_2 e reconstituído com uma solução aquosa de acetonitrila 5% para o volume de 1 mL . As amostras, então concentradas, foram filtradas em membrana de PVDF $0,22 \mu\text{m}$ e alíquotas de $5,0 \mu\text{L}$ destas foram injetadas no sistema UHPLC-qTOF-MS. É importante ressaltar que os reagentes utilizados eram grau HPLC e que a EFS foi realizada em triplicata para cada amostra de água analisada (bruta, após tratamento físico-químico e após adsorção).

Figura 10 – Caixa extratora a vácuo com capacidade para 12 cartuchos para extração em fase sólida.



Fonte: imagem da Autora (2022)

A separação cromatográfica dos analitos foi realizada utilizando uma coluna analítica (Acquity UPLC BEH Fenil) com dimensões $2,1 \times 50 \text{ mm}$, $1,7 \mu\text{m}$. Foi utilizada uma fase móvel binária, sob um fluxo de $0,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, onde o componente A da fase móvel era uma solução aquosa de ácido fórmico a $0,1\%$ e o componente B era acetonitrila com ácido fórmico a $0,1\%$. O gradiente iniciou com 5% de B aumentando linearmente para 95% B por 6 min e mantendo por 2 minutos. Em seguida, o percentual de B diminuiu linearmente em 1 min até atingir novamente 5% , mantendo-se nessas condições por 3 min . O tempo total de análise foi de 12 min , aplicando-se uma etapa de equilíbrio de 4 min entre as corridas.

As amostras foram analisadas por ionização de *electrospray* (EIS), tanto no modo positivo quanto no negativo. Para o modo positivo, a tensão de pulverização foi ajustada em

4500 V e a temperatura da fonte em 400 °C, gás de cortina (CUR) a 15 psi, gás fonte de íons 1 (GS1) e gás fonte de íons 2 (GS2) a 50 psi, desagrupamento potencial a 60 eV e energia de colisão a 10 eV. Para o modo negativo, a tensão de pulverização foi definida em -4500 V, potencial de desagrupamento em -60 eV e energia de colisão em -10 eV, com os outros parâmetros iguais a análise em modo positivo. A análise dos dados foi feita no software *Analyst and Multiquant 2.1.1* (Sciex, Framingham, EUA).

3.2.6 Análise Estatística

Os resultados dos experimentos foram avaliados estatisticamente através de uma análise de variância (ANOVA) de fator único com um nível de confiança de 95% ($\alpha = 0,05$). A análise estatística foi executada no software Microsoft Office Excel 2016®, à exceção da análise estatística dos resultados da matriz experimental proposta na seção 3.2.3.2, que foi realizado por meio de ANOVA multifatorial ($\alpha = 0,05$), em software *Statística 7.0* (StaSoft®).

3.3 Tratamento e disposição de efluentes e resíduos

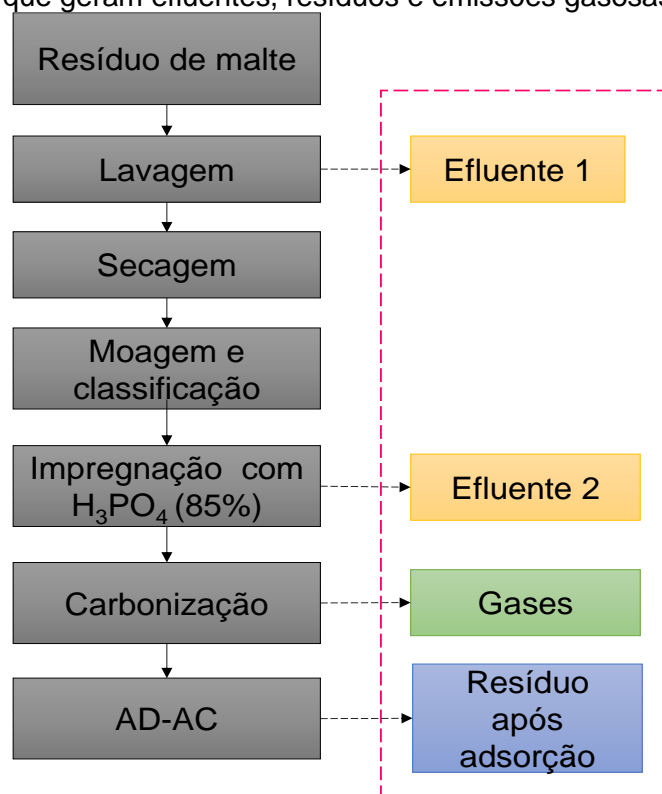
A água de lavagem do resíduo de malte foi descartada diretamente na pia, por se tratar de um resíduo de grau alimentício, cujas estações de tratamento de efluentes municipais possuem tecnologia adequada para o tratamento. O efluente ácido gerado a partir da impregnação ácida do resíduo de malte, para obtenção dos adsorventes AD-A e AD-AC, foram acondicionadas em bombonas devidamente identificadas, devido ao pH ácido ($\text{pH} < 2$). Os resíduos do LASOP são periodicamente recolhidos pelo Centro de Gestão e Tratamento de Resíduos Químicos (CGTRQ), órgão auxiliar do Instituto de Química (IQ) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

Os resíduos sólidos provenientes do processo de adsorção, no caso os adsorventes impregnados com os adsorvatos utilizados neste trabalho, foram acondicionados em sacos plásticos transparentes, fornecidos pelo CGTRQ e devidamente identificados. Parte desse material foi utilizada nos ensaios de regeneração, para estudo de reuso do adsorvente. O restante foi recolhido pelo CGTRQ.

5. Análise das possibilidades de manejo, gestão e tratamento dos efluentes, emissões gasosas e resíduos provenientes do processo de síntese do adsorvente

Uma das problemáticas relacionadas à síntese de adsorventes alternativos ao carvão ativado é que o processo de obtenção muitas vezes gera efluentes, resíduos e emissões, que na grande maioria dos estudos não são abordados. Desta forma, este capítulo traz uma análise sintética das possibilidades de tratamento, disposição e/ou reaproveitamento dos efluentes, resíduos e emissões originadas pelo processo de síntese do AD-AC. A Figura 26 mostra um fluxograma simplificado do processo de síntese do AD-AC, bem como identifica as principais etapas onde são gerados os efluentes, emissões e resíduos.

Figura 26 – Fluxograma do processo de síntese do AD-AC com destaque para as etapas que geram efluentes, resíduos e emissões gasosas.



Fonte: a Autora (2022)

O Efluente 1 (Figura 26) é constituído da água de lavagem dos grãos de malte após o cozimento e, em geral, espera-se que contenha açúcares, enzimas, proteínas e compostos amiláceos, uma vez que o resíduo de malte é um material majoritariamente lignocelulósico, rico em proteínas, açúcares fermentáveis e compostos bioativos (BACHMANN; CALVETE; FÉRIS, 2022). Pode ser aplicado para fertirrigação, no caso de a empresa dispor de jardins, tratado em uma ETE juntamente com outros efluentes, como o sanitário, por exemplo, tratado e reutilizado para descargas nos sanitários e limpeza de pátios, ou ainda, no caso de

capacidade produtiva reduzida (microcervejarias), ser destinado à rede coletora de esgotos, por ser de grau alimentício, sendo que as ETEs de grandes centros urbanos possuem tecnologia capaz de tratar esse tipo de efluente de forma eficiente. Evidentemente, a caracterização desse efluente pode auxiliar a elencar a melhor estratégia.

No caso do Efluente 2 é possível trabalhar com duas possibilidades: recuperação e reuso do H_3PO_4 na síntese de outros lotes de AD-AC, ou ainda, no caso de ser inviável economicamente, o efluente poderia ser utilizado para obtenção de fertilizantes fosfatados por meio de reação de neutralização (EL-SHAFFEY; AL-HASHMI, 2013).

Os gases provenientes da carbonização poderiam ser reaproveitados em uma etapa de pré-aquecimento na etapa de carbonização a fim de otimizar o processo e minimizar custos do ponto de vista energético. O reaproveitamento de gases também foi sugerido por Bachmann (2015) na regeneração térmica de argila proveniente do branqueamento de óleo de soja. No caso de inviabilidade econômica, sugere-se também avaliar a possibilidade do tratamento dos gases.

Já o adsorvente AD-AC, após a saturação, pode ser regenerado e reutilizado no processo de adsorção, conforme já demonstrado nos ensaios de regeneração. Quando a regeneração não for mais possível, o adsorvente exaurido poderia ser utilizado para obtenção de gás de síntese (*syngas*), por meio de processo de gaseificação e empregado na geração de calor. A gaseificação é um processo no qual um combustível sólido (biomassa, carvão etc.) é aquecido sob atmosfera com uma quantidade limitada de oxigênio, resultando na produção de um gás contendo majoritariamente monóxido de carbono e hidrogênio (*syngas*). A biomassa pode geralmente ser gaseificada em *syngas* com uma eficiência de conversão energética de 85 – 95% (BAUEN *et al.*, 2009), podendo ser utilizada em uma série de aplicações energéticas, incluindo eletricidade e combustíveis gasosos ou líquidos de alta qualidade (BÖRJESSON; AHLGREN, 2012).

Por fim, caso a regeneração do AD-C seja inviável ou mesmo após o AD-AC ter sua capacidade de adsorção exaurida, a disposição em aterro industrial também seria uma alternativa, inclusive como resíduo inerte, uma vez que o adsorvente é previamente carbonizado, tanto na etapa de síntese, quanto após a regeneração por oxidação térmica, muito embora, ensaios de lixiviação e toxicidade da cafeína adsorvida sejam necessários. Apesar de parecer uma destinação menos nobre, há de se considerar que a geração do volume de sólido adsorvente é sempre bem inferior quando comparado ao volume de matriz aquosa a ser tratada.

6. CONCLUSÃO

Por meio dos estudos realizados observou-se que o tratamento combinado (ácido + térmico) foi capaz de melhorar a área superficial específica e o volume de poros em mais de 100% e a eficiência de adsorção de cafeína em cerca de 90%, devido a alterações morfológicas e na estrutura cristalográfica do adsorvente bruto, promovendo o desenvolvimento de novos poros. Também foi evidenciado que a metodologia de superfície de resposta (MSR) se mostrou uma ferramenta eficiente na determinação das condições ótimas de adsorção, quando utilizada em conjunto com uma pesquisa bibliográfica sólida realizada previamente, a fim de compreender quais variáveis tornam-se importantes para o processo de adsorção.

O ajuste dos dados cinéticos aos modelos PSO e Elovich e o ajuste dos dados de equilíbrio ao modelo de Sips indicam um alinhamento no sentido da ocorrência de quimissorção da cafeína na superfície do AD-AC, assim como os parâmetros termodinâmicos indicam que o processo é exotérmico e espontâneo e, portanto, viável do ponto de vista termodinâmico. Além disso, o AD-AC pode ser considerado um adsorvente viável para adsorção de cafeína, quando se compara a capacidade máxima de adsorção obtida experimentalmente com a de outros biossorventes da literatura. O mecanismo de adsorção da cafeína na superfície do AD-AC envolve ligações de hidrogênio.

Também, a oxidação térmica pode ser utilizada com sucesso para regeneração do AD-AC saturado com cafeína, promovendo uma eficiência de adsorção acima de 60%, mesmo após oito ciclos de regeneração consecutivos. Espera-se que este trabalho possa contribuir no campo da pesquisa de remoção de micropoluentes de matrizes aquosas pelo método da adsorção de forma simbiótica, através do aproveitamento de um resíduo abundante e local, no caso, o resíduo de malte, de forma a agregar valor e promover a destinação adequada deste material, contribuindo para a minimização do impacto ambiental.

Finalmente, os resultados obtidos para a matriz real, indicam que o tratamento físico-químico foi eficiente para melhorar as características físico-químicas da água bruta e que a etapa de adsorção foi capaz de complementar com sucesso o tratamento físico-químico, atendendo, inclusive os requisitos legais de potabilidade de pH e de turbidez estabelecidos pelo Ministério da Saúde. O AD-AC também foi responsável por reduzir consideravelmente a matéria orgânica monitorada a 254 nm, o teor de carbono total e de carbono fixo, a alcalinidade e a concentração de cafeína da água após o tratamento físico-químico, confirmando sua pré-disposição em adsorver tanto compostos orgânicos quanto inorgânicos, conforme já havia se observado nos ensaios preliminares de adsorção.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugestões para trabalhos futuros:

- estudo de diferentes tempos e temperaturas de tratamento térmico a fim de melhorar as propriedades estruturais do adsorvente;
- avaliação de íons interferentes e salinidade na adsorção de cafeína;
- adsorção contínua;
- realização de estudos cinéticos em diferentes temperaturas, a fim de avaliar a influência da temperatura na taxa de adsorção;
- estudo da viabilidade econômica do processo de síntese e análise de ciclo de vida do AD-AC.

REFERÊNCIAS

- ABROMAITIS, V.; RACYS, V.; VAN DER MAREL, P.; MEULEPAS, R.J.W. Biodegradation of persistent organics can overcome adsorption–desorption hysteresis in biological activated carbon systems. **Chemosphere**, [S. l.], v. 149, p. 183–189, abr. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2016.01.085>. Acesso em: 21 jun. 2022.
- ACERO, J.L.; BENITEZ, F. J.; REAL, F.J.; TEVA F. Coupling of adsorption, coagulation, and ultrafiltration processes for the removal of emerging contaminants in a secondary effluent. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 210, p. 1–8, nov. 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.08.043>. Acesso em: 21 jun. 2022.
- AGAMUTHU, P.; ABIOYE, O. P.; AZIZ, A. A. Phytoremediation of soil contaminated with used lubricating oil using *Jatropha curcas*. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 179, n. 1–3, p. 891–894, jul. 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.03.088>. Acesso em: 21 jun. 2022.
- AHARONI, C.; UNGARISH, M. Kinetics of activated chemisorption: Part 1.-The non-eloovichian part of the isotherm. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**, [S. l.], v. 72, n. 1, p. 400–408, fev. 1976. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/F19767200400>. Acesso em: 21 jun. 2022.
- AHIDUZZAMAN, Md; ISLAM, A. K. M. S. Preparation of porous bio-char and activated carbon from rice husk by leaching ash and chemical activation. **SpringerPlus**, [S. l.], v. 5, n. 1248, ago. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/s40064-016-2932-8>
- AHMAD, L. O.; LINH, L.H.M.; AKIMOTO, M.; KANEKI, Y.; HONDA, M.; SUDA, M.; KUNIMOTO, K. Persimmon tannin gel: Formation by autoxidation and caffeine adsorption properties. **Food Science and Technology Research**, [S. l.], v. 19, n. 4, p. 697–703, mar. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.3136/fstr.19.697>. Acesso em: 21 jun. 2022.
- AHMARUZZAMAN, M. **Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review**, [S. l.], v. 143, n. 1–4, p. 48–67, nov. 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.07.002>. Acesso em: 21 jun. 2022.
- AITA, B.C.; SPANNEBERG, S.S.; SCHMALTZ, S.; ZABOT, G.L.; TRES, M.V.; KUHN, R.C.; MAZUTTI, M.A. Journal of Environmental Chemical Engineering Production of cell-wall degrading enzymes by solid-state fermentation using agroindustrial residues as substrates. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S. l.], v. 7, n. 3, p. 103193, jun. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103193>. Acesso em: 21 jun. 2022.
- AL-KHATEEB, L. A.; ALMOTIRY, S.; SALAM, M. A. Adsorption of pharmaceutical pollutants onto graphene nanoplatelets. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 248, p. 191–199, jul. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.023>. Acesso em: 21 jun. 2022.
- ALMEIDA-NARANJO, C. E.; ALDÁS, M.B.; CABRERA, G.; GUERRERO, V.H. Caffeine removal from synthetic wastewater using magnetic fruit peel composites: Material characterization, isotherm and kinetic studies. **Environmental Challenges**, [S. l.], v. 5, p. 100343, dez. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.ENVC.2021.100343>. Acesso em: 21 jun. 2022.
- ÁLVAREZ, S.; RIBEIRO, R.S.; GOMES, H.T.; SOTELO, J.L.; GARCÍA, J. Synthesis of carbon xerogels and their application in adsorption studies of caffeine and diclofenac as emerging contaminants. **Chemical Engineering Research and Design**, [S. l.], v. 95, p. 229–238, mar. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.11.001>. Acesso em: 21 jun. 2022.
- AN, H. J.; BHADRA, B.N.; KHAN, N.A.; JHUNG, S.H. Adsorptive removal of wide range of pharmaceutical and personal care products from water by using metal azolate framework-6-

derived porous carbon. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 343, p. 447–454, jul. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2018.03.025>. Acesso em: 8 abr. 2022.

ANASTOPOULOS, I.; KATSOUROMALLI, A.; PASHALIDIS, I. Oxidized biochar obtained from pine needles as a novel adsorbent to remove caffeine from aqueous solutions. **Journal of Molecular Liquids**, [S. l.], v. 304, p. 112661, abr. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112661>. Acesso em: 21 jun. 2021.

ANDRADE, M. B.; SANTOS, T.R.T; GUERRA, A.C.S.; SILVA, M.S.; DEMITI, G.M.M.; BERGAMASCO, R. Evaluation of magnetic nano adsorbent produced from graphene oxide with iron and cobalt nanoparticles for caffeine removal from aqueous medium. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, [S. l.], v. 170, p. 108694, jan. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CEP.2021.108694>. Acesso em: 21 mar. 2022.

APHA. **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater**. 22 ed. Washington: American Public Health Association, American Water Work Association, Water Environmental Federation, 2012.

ARSAND, J. B.; HOFF, R.B.; JANK, L.; DALLEGRAVE, A.; GALEAZZI, C.; BARRETO, F.; PIZZOLATO, T. M. Wide-Scope Determination of Pharmaceuticals and Pesticides in Water Samples: Qualitative and Confirmatory Screening Method Using LC-qTOF-MS. **Water, Air, and Soil Pollution**, [S. l.], v. 229, n. 12, dez. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11270-018-4036-2>

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D1426**: standard test methods for ammonia nitrogen in water. West Conshohocken: ASTM, 1976.

ATIQA NASIR, N.; DAVIES, G.; MCGREGOR, J. Tailoring product characteristics in the carbonisation of brewers' spent grain through solvent selection. **Food and Bioprocess Processing**, [S. l.], v. 120, p. 41–47, mar. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2019.12.010>. Acesso em: 21 mar. 2021.

ATKINS, P. W.; PAULA, J. **Physical Chemistry**. 10 ed. Oxford: Oxford University Press, 2014.

BABU, D. S.; SRIVASTAVA, V.; NIDHEESH, P.V.; KUMAR, M.S. Detoxification of water and wastewater by advanced oxidation processes. **Science of the Total Environment**, [S. l.], v. 696, p. 133961, dez. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133961>. Acesso em: 15 mar. 2022.

BACHMANN, S. A.; CALVETE, T.; FÉRIS, L. A. Caffeine removal from aqueous media by adsorption: An overview of adsorbents evolution and the kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. **Science of the Total Environment**, [S. l.], v. 767, p. 144229, mai. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144229>. Acesso em: 17 mar. 2022.

BACHMANN, S. A. L.; DÁVILA, I.V.J.; CALVETE, T.; FÉRIS, L.A. Adsorption of Cr (VI) on lignocellulosic wastes adsorbents: an overview and further perspective. **International Journal of Environmental Science and Technology**, [S. l., s. n.], jan. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s13762-022-03928-z>. Acesso em: 19 mar. 2022.

BACHMANN, S. A. L.; CALVETE, T.; FÉRIS, L. A. Potential applications of brewery spent grain: Critical an overview. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S. l.], v. 10, n. 1, p. 106951, fev. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106951>. Acesso em: 29 mar. 2022.

BACHMANN, S. A. L. **Estudo da regeneração térmica e da estimativa de custos de investimentos de uma unidade de recuperação de argilas proveniente do branqueamento do óleo de soja**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) –

Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, 2015. Disponível em: http://bdtd.ibict.br/vufind/Record/FURB_3661cc824b4be803eba2e89df5d2cdf3

BAHLMANN, A.; CARVALHO, J.J.; WELLER, M.G.; PANNE, U.; SCHNEIDER, R.J. Immunoassays as high-throughput tools: Monitoring spatial and temporal variations of carbamazepine, caffeine and cetirizine in surface and wastewaters. **Chemosphere**, [S. l.], v. 89, n. 11, p. 1278–1286, nov. 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.05.020>. Acesso em: 29 mar. 2020.

BANDURA, L.; BIAŁOSZEWSKA, M.; MALINOWSKI, S.; FRANUS, W. Adsorptive performance of fly ash-derived zeolite modified by β -cyclodextrin for ibuprofen, bisphenol A and caffeine removal from aqueous solutions – equilibrium and kinetic study. **Applied Surface Science**, [S. l.], v. 562, p. 150160, out 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150160>. Acesso em: 06 jun. 2020.

BARBOSA-PEREIRA, L.; ANGULO, I.; PASEIRO-LOSADA, P.; CRUZ, J.M. Phenolic profile and antioxidant properties of a crude extract obtained from a brewery waste stream. **Food Research International**, [S. l.], v. 51, n. 2, p. 663–669, mai. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2013.01.042>. Acesso em: 04 jan. 2021.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, [S. l.], v. 73, n. 1, p. 373–380, 1951. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>. Acesso em: 22 abr. 2022.

BASKAR, A. V.; BOLAN, N.; HOANG, S.A.; SOORIYAKUMAR, P.; KUMAR, M.; SINGH, L.; JASEMIZAD, T.; PADHYE, L.P.; SINGH, G.; VINU, A.; SARKAR, B.; KIRKHAM, M.B.; RINKLEBE, J.; WANG, S.; WANG, H.; BALASUBRAMANIAN, R.; SIDDIQUE, K.H.M. Recovery, regeneration and sustainable management of spent adsorbents from wastewater treatment streams: A review. **Science of The Total Environment**, [S. l.], v. 822, p. 153555, mai. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2022.153555>. Acesso em: 02 mai. 2022.

BATISTA, M. K. S.; MESTRE, A.S.; MATOS, I.; FONSECA, I.M.; CARVALHO, A.P. Biodiesel production waste as promising biomass precursor of reusable activated carbons for caffeine removal. **RSC Advances**, [S. l.], v. 6, n. 51, p. 45419–45427, abr. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c6ra09006k>. Acesso em: 08 ago. 2020.

BATTIN, T. J. Dissolved organic matter and its optical properties in a blackwater tributary of the upper Orinoco river, Venezuela. **Organic Geochemistry**, [S. l.], v. 28, n. 9–10, p. 561–569, jun. 1998. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(98\)00028-X](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(98)00028-X)

BAUEN, A.; BERNDES, G.; JUNGINGER, M.; VUILLE, F. **Bioenergy – a Sustainable and reliable energy source - A review of status and prospects**. [S. l.], p. 1–108, 2009. Disponível em: <https://www.ieabioenergy.com/wp-content/uploads/2013/10/MAIN-REPORT-Bioenergy-a-sustainable-and-reliable-energy-source.-A-review-of-status-and-prospects.pdf>. Acesso em: 30 nov. 2022.

BELTRAME, K. K.; CAZETTA, A.L.; DE SOUZA, P.S.C.; SPESSATO, L.; SILVA, T.L.; ALMEIDA, V.C. Adsorption of caffeine on mesoporous activated carbon fibers prepared from pineapple plant leaves. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [S. l.], v. 147, p. 64–71, jan. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.08.034>. Acesso em: 08 ago. 2020.

BENOTTI, M. J.; BROWNAWELL, B. J. Microbial degradation of pharmaceuticals in estuarine and coastal seawater. **Environmental Pollution**, [S. l.], v. 157, n. 3, p. 994–1002, mar. 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.10.009>. Acesso em: 06 jul. 2020.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: Efeitos e conseqüências. **Química Nova**, [S. l.], v. 30, n. 3, p. 651–666, jun. 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s0100-40422007000300027>. Acesso em: 11 nov. 2018.

BLANCHARD, G.; MAUNAYE, M.; MARTIN, G. Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. **Water Research**, [S. l.], v. 18, n. 12, p. 1501–1507, 1984. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(84\)90124-6](https://doi.org/10.1016/0043-1354(84)90124-6). Acesso em: 12 jul. 2020.

BOREL, L. D. M. S.; REIS FILHO, A. M.; XAVIER, T. P.; LIRA, T. S.; BARROZO, M. A. S. An investigation on the pyrolysis of the main residue of the brewing industry. **Biomass and Bioenergy**, [S. l.], v. 140, p. 105698, set. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105698>

BÖRJESSON, M.; AHLGREN, E. O. **Biomass CHP energy systems: A critical assessment**. [S. l.]: Elsevier Ltd., 2012. v. 5. *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-087872-0.00508-4>

BOUDRAHEM, F.; SOUALAH, A.; AISSANI-BENISSAD, F. Pb(II) and Cd(II) removal from aqueous solutions using activated carbon developed from coffee residue activated with phosphoric acid and zinc chloride. **Journal of Chemical and Engineering Data**, [S. l.], v. 56, n. 5, p. 1946–1955, mar. 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/je1009569>. Acesso em: 9 jul. 2020.

BRADLEY, P. M.; BARBER, L.B.; KOLPIN, D.W.; MCMAHON, P.B.; CHAPELLE, F.H. Biotransformation of caffeine, cotinine, and nicotine in stream sediments: Implications for use as wastewater indicators. **Environmental Toxicology and Chemistry**, [S. l.], v. 26, n. 6, p. 1116–1121, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1897/06-483R.1>. Acesso em: 15 set. 2020.

BRAGA, T. S.; URRUCHI, W. I.; MASSI, M.; BICUDO, R. O. Estudo Da Aplicação De Ozônio Para Pré-Tratamento De Água Para Abastecimento. *In*: 13º Encontro de Iniciação Científica e Pós-Graduação do ITA – XIII ENCITA, São José dos Campos, 2007. Disponível em: <http://www.bibl.ita.br/xiiiencita>. Acesso em: 30 nov. 2022.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA N° 357, De 17 De Março De 2005 (Retificada). 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. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, n. 053, p. 58-63, 18 mar. 2005.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA N° 430, de 13 de Maio de 2011. Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005. **Diário Oficial de União**, Brasília, DF, n. 92, p. 89, 16 mai. 2011.

BRASIL. Ministério Da Saúde. ANEXO XX da Portaria de consolidação nº 5 do ministério da saúde de 03 de outubro de 2017. Do controle e da vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 03 out. 2017.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria GM/MS N° 888, de 4 de maio de 2021. Altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS nº 5, de 28 de setembro de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 07 mai. 2021.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, [S. l.], v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>. Acesso em: 17 abr. 2022.

- BUERGE, I. J.; POIGER, T.; MÜLLER, M.D.; BUSER, H.R. Caffeine, an anthropogenic marker for wastewater contamination of surface waters. **Environmental Science and Technology**, [S. l.], v. 37, n. 4, p. 691–700, jan. 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/es020125z>. Acesso em: 15 set. 2020.
- CARDOSO, N. F.; LIMA, E.C.; ROYER, B.; BACH, M.V.; DOTTO, G.L.; PINTO, L.A.A.; CALVETE, T. Comparison of Spirulina platensis microalgae and commercial activated carbon as adsorbents for the removal of Reactive Red 120 dye from aqueous effluents. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 241–242, p. 146–153, nov. 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.09.026>. Acesso em: 21 jan. 2022.
- CARRIER, M.; LOPPINET-SERANI, A.; DENUX, D.; LASNIER, J.M.; HAM-PICHAVANT, F.; CANCELL, F.; AYMONIER, C. Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass. **Biomass and Bioenergy**, [S. l.], v. 35, n. 1, p. 298–307, jan. 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.08.067>. Acesso em: 22 fev. 2022
- ČATER, M.; FANEDL, L.; MALOVRH, S.; LOGAR, R.M. Biogas production from brewery spent grain enhanced by bioaugmentation with hydrolytic anaerobic bacteria. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 186, p. 261–269, jun. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.03.029>. Acesso em: 15 jan. 2021.
- CHANZU, H. A.; ONYARI, J. M.; SHIUNDU, P. M. Brewers' spent grain in adsorption of aqueous Congo Red and malachite Green dyes: Batch and continuous flow systems. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 380, p. 120897, dez. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120897>. Acesso em: 22 jan. 2021.
- CHEN, B.; HUI, C.W.; MCKAY, G. Film-pore diffusion modeling and contact time optimization for the adsorption of dyestuffs on pith. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 84, n. 2, p. 77–94, out. 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(01\)00193-0](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(01)00193-0). Acesso em: 22 mar. 2022.
- CHEN, L.; CHEN, X.L.; ZHOU, C.H.; YANG, H.M.; JI, S.F.; TONG, D.S.; ZHONG, Z.K.; YU, W.H.; CHU, M.Q. Environmental-friendly montmorillonite-biochar composites: Facile production and tunable adsorption-release of ammonium and phosphate. **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 156, p. 648–659, jul. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.04.050>. Acesso em: 21 jan. 2022.
- CHEN, M.; HE, F.; HU, D.; BAO, C.; HUANG, Q. Broadened operating pH range for adsorption/reduction of aqueous Cr(VI) using biochar from directly treated jute (*Corchorus capsularis* L.) fibers by H₃PO₄. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 381, p. 122739, fev. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122739>. Acesso em: 13 abr. 2022.
- CHEN, Y.; XIONG, C. Adsorptive removal of As (III) ions from water using spent grain modified by polyacrylamide. **Journal of Environmental Sciences**, [S. l.], v. 45, p. 124–130, jul. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.11.020>. Acesso em: 02 fev. 2021.
- CHEN, Z.; PAVELIC, P.; DILLON, P.; NAIDU, R. Determination of caffeine as a tracer of sewage effluent in natural waters by on-line solid-phase extraction and liquid chromatography with diode-array detection. **Water Research**, [S. l.], v. 36, n. 19, p. 4830–4838, nov. 2002. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00221-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00221-X). Acesso em: 06 jun. 2022.
- CHTOUROU, M.; MALLEK, M.; DALMAU, M.; MAMO, J.; SANTOS-CLOTAS, E.; SALAH, A.B.; WALHA, K.; SALVADÓ, V.; MONCLÚS, H. Triclosan, carbamazepine and caffeine removal by activated sludge system focusing on membrane bioreactor. **Process Safety and Environmental Protection**, [S. l.], v. 118, p. 1–9, ago. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.06.019>. Acesso em: 25 mar. 2022.

CHUNG, Y.; CHIH-KAI, W.; KAI-SUNG, W.; SIN-YI, H.; SHIH-HSIEN, C. Facile modification of graphite sheet by novel electrochemical exfoliation/oxidant method and its adsorption of caffeine from water. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, [S. l.], v. 80, p. 747–753, nov. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.09.012>. Acesso em: 25 mar. 2022.

CIEŚLAK-GOLONKA, M. Toxic and mutagenic effects of chromium(VI). A review. **Polyhedron**, [S. l.], v. 15, n. 21, p. 3667–3689, ago. 1996. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0277-5387\(96\)00141-6](https://doi.org/10.1016/0277-5387(96)00141-6). Acesso em: 25 out. 2020.

COSTA MONTEIRO, A. S.; SANTANA, M. A. A.; CHIELLE, R. S. A.; GARCIA, A. A. B.; ALVES, J. P. H. Characterization of aquatic organic matter in a natural environment in northeastern Brazil. **Quimica Nova**, [S. l.], v. 43, n. 10, p. 1431–1438, set. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170630>. Acesso em: 25 out. 2022.

COUTO, O. M.; MATOS, I.; DA FONSECA, I.M.; ARROYO, P.A.; DA SILVA, E.A.; DE BARROS, M.A.S.D. Effect of solution pH and influence of water hardness on caffeine adsorption onto activated carbons. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, [S. l.], v. 93, n. 1, p. 68–77, jan. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/cjce.22104>. Acesso em: 25 jun. 2020.

Commission Implementing Decision (EU) 2015/495 of 20 March 2015 establishing a watch list of substances for Union-wide monitoring in the field of water policy pursuant to Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council. **Official Journal of the European Union**, n. 78, p. 40–42, 2015. Disponível em: https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=uriserv%3AOJ.L_.2015.078.01.0040.01.ENG. Acesso em: 12 mar. 2022.

Commission Implementing Decision (EU) 2018/840 of 5 June 2018 establishing a watch list of substances for Union-wide monitoring in the field of water policy. **Official Journal of the European Union**, n. 141, p. 9–12, 2018. Disponível em: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32018D0840>. Acesso em: 12 mar. 2022.

CUONG, D. V.; LIU, N.L.; NGUYEN, V.A.; HOU, C.H. Meso/micropore-controlled hierarchical porous carbon derived from activated biochar as a high-performance adsorbent for copper removal. **Science of the Total Environment**, [S. l.], v. 692, n. 1, p. 844–853, nov. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.125>. Acesso em: 28 nov. 2020.

DA SILVA, B. C.; ZANUTTO, A.; PIETROBELLI, J. M. T. A. Biosorption of reactive yellow dye by malt bagasse. **Adsorption Science and Technology**, [S. l.], v. 37, n. 3–4, p. 236–259, jan. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1177/0263617418823995>. Acesso em: 28 fev. 2021.

DĄBROWSKI, A. Adsorption - From theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, [S. l.], v. 93, n. 1–3, p. 135–224, out. 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00082-8](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00082-8). Acesso em: 20 abr. 2020.

DANESHVAR, A.; ABOULFADL, K.; VIGLINO, L.; BROSEUS, R.; SAUVÉ, S.; MADOUX-HUMERY, A.S.; WEYHENMEYER, G.A.; PRÉVOST, M. Evaluating pharmaceuticals and caffeine as indicators of fecal contamination in drinking water sources of the Greater Montreal region. **Chemosphere**, [S. l.], v. 88, n. 1, p. 131–139, jun. 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.03.016>. Acesso em: 21 ago. 2020.

DANISH, M. Application of date stone activated carbon for the removal of caffeine molecules from water. **Materials Today: Proceedings**, [S. l.], v. 31, n. 1, p. 18–22, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.077>. Acesso em: 23 ago. 2020.

DE ARAÚJO, T. P.; QUESADA, H.B.; BERGAMASCO, R.; VARESCHINI, D.T.; DE BARROS, M.A.S.D. Activated hydrochar produced from brewer's spent grain and its

application in the removal of acetaminophen. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 310, p. 123399, ago. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123399>. Acesso em: 22 abr. 2020.

DE CARVALHO COSTA, L.; RIBEIRO, L.M.; HIDALGO, G.E.N.; FÉRIS, L.A. Evaluation of efficiency and capacity of thermal, chemical and ultrasonic regeneration of tetracycline exhausted activated carbon. **Environmental Technology (United Kingdom)**, [S. l.], v. 43, n. 6, p. 907–917, ago. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/09593330.2020.1811391>. Acesso em: 02 mai. 2022.

DE CARVALHO, E. V.; FERREIRA, E.; MUCINI, L.; SANTOS, C. Aspectos legais e toxicológicos do descarte de medicamentos. **Revista Brasileira de Toxicologia**, [S. l.], v. 22, n. 1–2, p. 1–8, jan. 2009. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/284722890_Aspectos_Legais_e_Toxicologicos_do_Descarte_de_Medicamentos. Acesso em: 09 mar. 2022.

DE DIEGO-DÍAZ, B.; FERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, J.; VITAS, A.I.; PEÑAS, F.J. Biomethanization of solid wastes from the alcoholic beverage industry: Malt and sloe. Kinetic and microbiological analysis. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 334, p. 650–656, fev. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.075>. Acesso em: 09 fev. 2020.

DE FRANCO, M. A. E. **Adsorção de fármacos em carvão ativado: processo em batelada, leite fixo e modelagem das curvas de ruptura**. 2018. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.

DELLE SITE, A. Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, [S. l.], v. 30, n. 1, p. 187–439, mai. 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.1347984>. Acesso em: 10 mar. 2022.

DENSTADLI, V.; BALANCE, S.; KNUITSEN, S.H.; WESTERENG, B.; SVIHUS, B. Research notes influence of graded levels of brewers dried grains on pellet quality and performance in broiler chickens. **Poultry Science**, [S. l.], v. 89, n. 12, p. 2640–2645, dez. 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.3382/ps.2010-00724>. Acesso em: 10 mar. 2021.

DERYŁO-MARCZEWSKA, A.; MARCZEWSKI, A. W. Effect of adsorbate structure on adsorption from solutions. **Applied Surface Science**, v. 196, n. 1-4, p. 264–272, ago. 2002. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)00064-8](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00064-8). Acesso em: 10 dez. 2018.

DEVI, P.; SAROHA, A. K. Improvement in performance of sludge-based adsorbents by controlling key parameters by activation/modification: A critical review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, [S. l.], v. 46, n. 21–22, p. 1704–1743, dez. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10643389.2016.1260902>. Acesso em: 10 set. 2022.

Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on environmental quality standards in the field of water policy, amending and subsequently repealing Council Directives 82/176/EEC, 83/513/EEC, 84/156/EEC, 84/491/EEC, 86/280/EEC and amending Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council. **Official Journal of the European Union**, n. 348, p. 84–97, 2007. Disponível em: <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2008/105/oj>. Acesso em: 12 mar. 2022.

Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council of 12 August 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy. **Official Journal of the European Union**, n. 226, p. 1–17, 2013. Disponível em: <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2013/39/oj>. Acesso em: 12 mar. 2022.

Directive (EU) 2020/2184 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2020 on the quality of water intended for human consumption. **Official Journal of the**

European Union, n. 435, p. 1–62, 2020. Disponível em: <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2020/2184/oj>. Acesso em: 12 mar. 2022.

DOGAN, A.; PŁOTKA-WASYLKA, J.; KEMPIŃSKA-KUPCZYK, D.; NAMIEŚNIK, J.; KOT-WASIK, A. Detection, identification and determination of chiral pharmaceutical residues in wastewater: Problems and challenges. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, [S. l.], v. 122, jan. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.115710>. Acesso em: 10 dez. 2018.

DOS SANTOS LINS, P. V.; HENRIQUE, D.C.; IDE, A.H.; DE PAIVA E SILVA ZANTA, C.M.; MEILI, L. Evaluation of caffeine adsorption by MgAl-LDH/biochar composite. **Environmental Science and Pollution Research**, [S. l.], v. 26, n. 31, p. 31804–31811, set. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06288-3>. Acesso em: 15 ago. 2020.

DOS SANTOS MATHIAS, T. R.; MARINHO FONTES ALEXANDRE, V.; CAMMAROTA, M.C.; MORETZSOHN DE MELLO, P.P.; CAMPORESE SÉRVULO, E.F. Characterization and determination of brewer's solid wastes composition. **Journal of the Institute of Brewing**, [S. l.], v. 121, n. 3, p. 400–404, jun. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jib.229>. Acesso em: 15 mar. 2021.

DUBCHAK, S.; BONDAR, O. Bioremediation and phytoremediation: Best approach for rehabilitation of soils for future use. In: GUPTA, D., VORONINA, A. **Remediation Measures for Radioactively Contaminated Areas**, [S. l.], Springer, p. 201–221, jun. 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-3-319-73398-2_9. Acesso em: 15 mar. 2021.

DUTTA, T.; Kim, T.; Vellingiri, K.; Tsang, D.C.W.; Shon, J.R.; Kim, K.H.; Kumar, S. Recycling and regeneration of carbonaceous and porous materials through thermal or solvent treatment. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 364, p. 514–529, mai. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2019.01.049>. Acesso em: 03 mai. 2022.

EGEA-CORBACHO LOPERA, A.; GUTIÉRREZ RUIZ, S.; QUIROGA ALONSO, J. M. Removal of emerging contaminants from wastewater using reverse osmosis for its subsequent reuse: Pilot plant. **Journal of Water Process Engineering**, [S. l.], v. 29, n. November 2018, p. 100800, jun. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100800>. Acesso em: 27 mar. 2022.

EL-NAAS, M. H.; AL-ZUHAIR, S.; ALHAIJA, M. A. Removal of phenol from petroleum refinery wastewater through adsorption on date-pit activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 162, n. 3, p. 997–1005, set. 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.07.007>. Acesso em: 18 mar. 2021.

EL-SHAFFEY, E. I.; AL-HASHMI, A. H. R. Sorption of lead and silver from aqueous solution on phosphoric acid dehydrated carbon. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S. l.], v. 1, n. 4, p. 934–944, dez. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.08.004>. Acesso em: 29 abr. 2022.

ESCUDERO-CURIEL, S.; PAZOS, M.; SANROMÁN, A. Sustainable regeneration of a honeycomb carbon aerogel used as a high-capacity adsorbent for Fluoxetine removal. **Journal of Molecular Liquids**, [S. l.], p. 119079, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2022.119079>. Acesso em: 8 abr. 2022.

EVGENIDOU, E. N.; KONSTANTINOY, I. K.; LAMBROPOULOU, D. A. Occurrence and removal of transformation products of PPCPs and illicit drugs in wastewaters: A review. **Science of the Total Environment**, [S. l.], v. 505, p. 905–926, fev. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.10.021>. Acesso em: 8 dez. 2018.

FERNANDES, N. M. G.; GINORIS, Y. P.; RIOS, R. H.T.; BRANDÃO, C. C. S. Influência do pH de coagulação e da dose de sulfato de alumínio na remoção de *oocistos de Cryptosporidium* por filtração direta descendente. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [S. l.],

v. 15, n. 4, p. 375–384, dez. 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S1413-41522010000400010>. Acesso em: 29 set. 2022.

FERREIRA, D. C. M.; MOLINA, G.; PELISSARI, F. M. Biodegradable trays based on cassava starch blended with agroindustrial residues. **Composites Part B: Engineering**, [S. l.], v. 183, p. 107682, fev. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107682>. Acesso em: 18 fev. 2021.

FONTANA, I. B.; PETERSON, M.; CECHINEL, M. A. P. Application of brewing waste as biosorbent for the removal of metallic ions present in groundwater and surface waters from coal regions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S. l.], v. 6, n. 1, p. 660–670, fev. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.01.005>. Acesso em: 21 fev. 2021.

FRANCISKI, M. A.; PERES, E.C.; GODINHO, M.; PERONDI, D.; FOLETTTO, E.L.; COLLAZZO, G.C.; DOTTO, G.L. Development of CO₂ activated biochar from solid wastes of a beer industry and its application for methylene blue adsorption. **Waste Management**, [S. l.], v. 78, p. 630–638, ago. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.06.040>. Acesso em: 18 jan. 2021.

FRANCOEUR, M.; FERINO-PÉREZ, A.; YACOU, C.; JEAN-MARIUS, C.; EMMANUEL, E.; CHÉRÉMOND, Y.; JAUREGUI-HAZA, U.; GASPARD, S. Activated carbon synthesized from Sargassum (sp) for adsorption of caffeine: Understanding the adsorption mechanism using molecular modeling. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S. l.], v. 9, n. 1, p. 104795, fev. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2020.104795>. Acesso em: 24 mar. 2022.

FROEHNER, S.; PICCIONI, W.; SCURUPA MACHADO, K.; MANSUR AISSE, M. Removal capacity of caffeine, hormones, and bisphenol by aerobic and anaerobic sewage treatment. **Water, Air, and Soil Pollution**, [S. l.], v. 216, n. 1–4, p. 463–471, mar. 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11270-010-0545-3>. Acesso em: 26 jun. 2020.

FUNDAÇÃO NACIONAL DE SAÚDE (FUNASA). **Manual Prático de Análise de Águas**. 4. ed. Brasília, DF: 2013. *E-book*.

GALHETAS, M.; MESTRE, A.S.; PINTO, M.L.; GULYURTLU, I.; LOPES, H.; CARVALHO, A.P. Chars from gasification of coal and pine activated with K₂CO₃: Acetaminophen and caffeine adsorption from aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S. l.], v. 433, p. 94–103, nov. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.06.043>. Acesso em: 26 jun. 2020.

GEBREMEDHN, B.; NIGUSE, M.; HAGOS, B.; TESFAMARIAM, T. Effects of dietary brewery spent grain inclusion on egg laying performance and quality parameters of Bovans brown chickens. **Brazilian Journal of Poultry Science**, [S. l.], v. 21, p. 1–10, mar. 2019. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1590/1806-9061-2018-0765>. Acesso em: 26 jan. 2021.

GHAFFARI, S.; AZIZ, H.A.; ISA, M.H.; ZINATIZADEH, A.A. Application of response surface methodology (RSM) to optimize coagulation-flocculation treatment of leachate using poly-aluminum chloride (PAC) and alum. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 163, n. 2–3, p. 650–656, abr. 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.090>. Acesso em: 26 abr. 2022.

GIL, A.; SANTAMARÍA, L.; KORILI, S. A. Removal of Caffeine and Diclofenac from Aqueous Solution by Adsorption on Multiwalled Carbon Nanotubes. **Colloids and Interface Science Communications**, [S. l.], v. 22, p. 25–28, jan. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2017.11.007>. Acesso em: 28 jun. 2020.

GILES, C. H.; MACEWAN, T.H.; NAKHWA, S.N.; SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A

system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, [S. I.], v. 14, p. 3973–3993, 1960.

GIRALDO-GUTIÉRREZ, L.; MORENO-PIRAJÁN, J. C.; Pb(II) and Cr(VI) adsorption from aqueous solution on activated carbons obtained from sugar cane husk and sawdust. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [S. I.], v. 81, n. 2, p. 278–284, mar. 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2007.12.007>. Acesso em: 23 nov. 2020.

GOKULAKRISHNAN, S.; CHANDRARAJ, K.; GUMMADI, Sathyanarayana N. Microbial and enzymatic methods for the removal of caffeine. **Enzyme and Microbial Technology**, [S. I.], v. 37, n. 2, p. 225–232, jul. 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2005.03.004>. Acesso em: 12 mar. 2022.

GONÇALVES, E. S.; RODRIGUES, S. V.; SILVA-FILHO, E. V. The use of caffeine as a chemical marker of domestic wastewater contamination in surface waters: seasonal and spatial variations in Teresópolis, Brazil. **Revista Ambiente e Água**, [S. I.], v. 12, n. 2, p. 192–202, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.4136/1980-993X>. Acesso em: 22 ago. 2020.

GONÇALVES, G. C.; NAKAMURA, P.; FURTADO, D.F.; VEIT, M.T. Utilization of brewery residues to produce granular activated carbon and bio-oil. **Journal of Cleaner Production**, [S. I.], v. 168, p. 908–916, dez. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.09.089>. Acesso em: 07 fev. 2021.

GONZÁLEZ, J.; ENCINA, J.M.; RAMIRO, A.; SABIO, E. Regeneration by wet oxidation of an activated carbon saturated with p-Nitrophenol. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [S. I.], v. 41, n. 5, p. 1344–1351, fev. 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ie010474m>. Acesso em: 02 mai. 2022.

GUPTA, S.; SIREESHA, S.; SREEDHAR, I.; PATEL, C.M.; ANITHA, K.L. Latest trends in heavy metal removal from wastewater by biochar based sorbents. **Journal of Water Process Engineering**, [S. I.], v. 38, p. 101561, dez. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2020.101561>. Acesso em: 15 jan. 2021.

GVR. **Activated Carbon Market Size, Share & Trends Analysis Report by Product (Powdered, Granular), by Application (Liquid, Gas), by End Use (Water Treatment, Air Purification), by Region, and Segment Forecasts, 2019-2025**. 2018. Disponível em: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/activated-carbon-market>. Acesso em: 18 jan. 2022.

HALL, K. R.; EAGLETON L. C.; ACRIVOS, A.; VERMEULEN, T. Pore- and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. **Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals**, [S. I.], v. 5, n. 2, p. 212–223, mai. 1966. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/i160018a011>. Acesso em: 01 mar. 2022.

HALLER, H.; JONSSON, A. Growing food in polluted soils: A review of risks and opportunities associated with combined phytoremediation and food production (CPFP). **Chemosphere**, [S. I.], v. 254, p. 126826, set. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126826>. Acesso em: 22 jan. 2021.

HASSAN, M. A.; AFTABUDDIN, M.D.; MEENA, D.K.; MISHAL, P.; DAS GUPTA, S. Effective utilization of distiller's grain soluble—an agro-industrial waste in the feed of cage-reared minor carp *Labeo bata* in a tropical reservoir, India. **Environmental Science and Pollution Research**, [S. I.], v. 23, n. 16, p. 16090–16095, mai. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6732-z>. Acesso em: 10 jan. 2021.

HASSAN, M. F.; SABRI, M. A.; FAZAL, H.; HAFEEZ, A.; SHEZAD, N.; HUSSAIN, M. Recent trends in activated carbon fibers production from various precursors and applications—A

comparative review. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [S. l.], v. 145, p. 104715, jan. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2019.104715>. Acesso em: 10 set. 2022.

HO, Y. S.; MCKAY, G. A Comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. **Process Safety and Environmental Protection**, [S. l.], v. 76, n. 4, p. 332–340, nov. 1998. Disponível em: <https://doi.org/10.1205/095758298529696>. Acesso em: 17 set. 2020.

HUANG, Z.; GONG, B.; HUANG, C.H.; PAN, S.Y.; WU, P.; DANG, Z.; CHIANG, P.C. Performance evaluation of integrated adsorption-nanofiltration system for emerging compounds removal: Exemplified by caffeine, diclofenac and octylphenol. **Journal of Environmental Management**, [S. l.], v. 231, p. 121–128, fev. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.09.092>. Acesso em: 05 mar. 2022.

HUIGE, N. J. Brewery by-products and effluents. In: PRIEST, FG; STEWART, GG (org.). **Handbook of Brewing**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2006. p. 872.

IKE, I. A.; KARANFIL, T.; CHO, J.; HUR, J. Oxidation byproducts from the degradation of dissolved organic matter by advanced oxidation processes – A critical review. **Water Research**, [S. l.], v. 164, nov. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.114929>. Acesso em: 05 mar. 2022.

IMRAN, M.; KHAN, Z.U.H.; IQBAL, M.M.; IQBAL, J.; SHAH, N.S.; MUNAWAR, S.; ALI, S.; MUHAMMAD, D.; NAEEMA, M.A.; RIZWAN, M. Effect of biochar modified with magnetite nanoparticles and HNO₃ for efficient removal of Cr(VI) from contaminated water: A batch and column scale study. **Environmental Pollution journal**, [S. l.], n. 261, p. 114231, jun. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114231>. Acesso em: 26 out. 2020.

IUPAC. **The IUPAC Compendium of Chemical Terminology**. 2. ed. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 2019. *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/10.1351/goldbook>. Acesso em: 26 out. 2021.

JACOMETTI, G. A.; MELLO, R.L.P.F.; NASCIMENTO, P.H.A.; SUEIRO, A.C.; YAMASHITA, F.; MALI, S. The physicochemical properties of fibrous residues from the agro industry. **LWT - Food Science and Technology**, [S. l.], v. 62, n. 1, p. 138–143, jun. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.01.044>. Acesso em: 13 fev. 2021.

JAFFÉ, R.; BOYER, J. N.; LU, X.; MAIE, N.; YANG, C.SCULLY, N. M.; MOCK, S. Source characterization of dissolved organic matter in a subtropical mangrove-dominated estuary by fluorescence analysis. *Marine Chemistry*, [S. l.], v. 84, n. 3–4, p. 195–210, jan. 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2003.08.001>. Acesso em: 13 out. 2022.

JAYANT, M.; HASSAN, M.A.; SRIVASTAVA, P.P.; MEENA, D.K.; KUMAR, P.; KUMAR, A.; WAGDE, M.S. Brewer's spent grains (BSGs) as feedstuff for striped catfish, *Pangasianodon hypophthalmus* fingerlings: An approach to transform waste into wealth. **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 199, p. 716–722, out. 018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.213>. Acesso em: 15 fev. 2021.

JORDÃO, E. P.; PESSÔA, C. A. **Tratamento de Esgotos Domésticos**. 7. ed. Rio de Janeiro: ABES, 2014.

KAHL, S.; NIVALA, J.; VAN AFFERDEN, M.; MÜLLER, R.A.; REEMTSMA, T. Effect of design and operational conditions on the performance of subsurface flow treatment wetlands: Emerging organic contaminants as indicators. **Water Research**, [S. l.], v. 125, p. 490–500, nov. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.09.004>. Acesso em: 15 mar. 2022.

KAN, Y.; YUE, Q.; KONG, J.; GAO, B.; LI, Q. The application of activated carbon produced

from waste printed circuit boards (PCBs) by H_3PO_4 and steam activation for the removal of malachite green. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 260, p. 541–549, jan. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.047>. Acesso em: 30 abr. 2022.

KANNAN, N.; SUNDARAM, M. M. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study. **Dyes and Pigments**, [S. l.], v. 51, n. 1, p. 25–40, out. 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(01\)00056-0](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(01)00056-0). Acesso em: 30 abr. 2020.

KENDAL, N. T. Barley and malt. In: HARDWICK, W. A. (org.). **Handbook of Brewing**. New York: Marcel Dekker, 1994. p. 109–120.

KHOSRAVI, R.; MOUSSAVI, G.; GHANEIAN, M.T.; EHRAMPOUSHC, M.H.; BARIKBIN, B.; EBRAHIMIC, A.A.; SHARIFZADEH, G. Chromium adsorption from aqueous solution using novel green nanocomposite: Adsorbent characterization, isotherm, kinetic and thermodynamic investigation. **Journal of Molecular Liquids journal**, [S. l.], v. 256, p. 163–174, abr. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.02.033>. Acesso em: 16 out. 2020.

KIRIN HOLDINGS COMPANY. **Kirin Beer University Report Global Beer Production by Country in 2018 - Global beer production increased for the first time in five years**. 2018. Disponível em: https://www.kirinholdings.co.jp/english/news/2019/1003_01.html. Acesso em: 2 out. 2020.

KITRYTE, V.; ŠADUIKIS, A.; VENSKUTONIS, P. R. Assessment of antioxidant capacity of brewer's spent grain and its supercritical carbon dioxide extract as sources of valuable dietary ingredients. **Journal of Food Engineering**, [S. l.], v. 167, p. 18–24, dez. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2014.12.005>. Acesso em: 25 fev. 2021.

KOLPIN, D.; FURLONG, E.T.; MEYER, M.T.; THURMAN, E.M.; ZAUGG, S.D.; BARBER, L.B.; BUXTON, H.T. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: A national reconnaissance. **Environmental Science and Technology**, [S. l.], v. 36, n. 6, p. 1202–1211, mar. 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/es011055j>. Acesso em: 12 dez. 2018.

KOVALAKOVA, P.; CIZMAS, L.; McDONALD, T.J.; MARSALEK, M.; FENG, M.; SHARMA, V.K. Occurrence and toxicity of antibiotics in the aquatic environment: A review. **Chemosphere**, [S. l.], v. 251, p. 126351, jul. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126351>. Acesso em: 12 set. 2020.

KRÁLIK, M. Adsorption, chemisorption, and catalysis. **Chemical Papers**, [S. l.], v. 68, n. 12, p. 1625-1638, ago. 2021.2014. Disponível em: <https://doi.org/10.2478/s11696-014-0624-9>. Acesso em: 12 set. 2020

KRISHNAN, R. Y.; MANIKANDAN, S.; SUBBAIYA, R.; BIRUNTHA, M.; GOVARTHANAN, M.; KARMEGAM, N. Removal of emerging micropollutants originating from pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water and wastewater by advanced oxidation processes: A review. **Environmental Technology and Innovation**, [S. l.], v. 23, p. 101757, ago. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101757>. Acesso em: 10 mar. 2022.

KUDLEK, E. Decomposition of Contaminants of Emerging Concern in Advanced Oxidation Processes. **Proceedings**, [S. l.], v. 2, n. 5, p. 180, nov. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ecws-2-04949>. Acesso em: 10 dez. 2018.

KUMAR PARIDA, V.; SAIDULU, D.; MAJUMDER, A.; SRIVASTAVA, A.; GUPTA, B.; GUPTA, A.K. Emerging contaminants in wastewater: A critical review on occurrence, existing legislations, risk assessment, and sustainable treatment alternatives. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S. l.], v. 9, p. 2213–3437, out. 2021. Disponível

em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105966>. Acesso em: 18 mar. 2022.

KUMARI, B.; TIWARI, B.K.; WALSH, D.; GRIFFIN, T.P.; ISLAM, N.; LYNG, J.G.; BRUNTON, N.P.; RAI, D.K. Impact of pulsed electric field pre-treatment on nutritional and polyphenolic contents and bioactivities of light and dark brewer's spent grains. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, [S. l.], v. 54, p. 200–210, jun. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2019.04.012>. Acesso em: 21 fev. 2021.

KUNZE, W. **Technology Brewing and Malting**. 2 ed. Berlin: VLB, 1999.

KURISSERY, S.; KANAVILLIL, N.; VERENITCH, S.; MAZUMDER, A. Caffeine as an anthropogenic marker of domestic waste: A study from Lake Simcoe watershed. **Ecological Indicators**, [S. l.], v. 23, p. 501–508, dez. 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2012.05.001>. Acesso em: 27 jul. 2020.

KWON, G.; CHO, D.W.; TSANG, D.C.W.; KWON, E.E.; SONG, H. One step fabrication of carbon supported cobalt pentlandite (Co₉S₈) via the thermolysis of lignin and Co₃O₄. **Journal of CO₂ Utilization**, [S. l.], v. 27, p. 196–203, out. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.07.016>. Acesso em: 22 abr. 2022.

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

LAITILA, A. **Toxicogenic fungi and mycotoxins in the barley-to-beer chain**. In: *Brewing Microbiology*, A volume in Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition, Woodhead Publishing, p. 107–139, 2015. *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-331-7.00006-X> Acesso em: 22 fev. 2021.

LARASATI, A.; FOWLER, G. D.; GRAHAM, N. J. D. Insights into chemical regeneration of activated carbon for water treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S. l.], v. 9, n. 4, p. 105555, ago. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2021.105555>. Acesso em: 30 abr. 2022.

LATA, S.; SINGH, P K; SAMADDER, S R. Regeneration of adsorbents and recovery of heavy metals: a review. **Int. J. Environ. Sci. Technol.**, [S. l.], v. 12, p. 1461–1478, abr. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s13762-014-0714-9>. Acesso em: 30 abr. 2022.

LEAL, M.; MARTÍNEZ-HERNÁNDEZ, V.; MEFFE, R.; LILLO, J.; BUSTAMANTE, I. Clinoptilolite and palygorskite as sorbents of neutral emerging organic contaminants in treated wastewater: Sorption-desorption studies. **Chemosphere**, [S. l.], v. 175, p. 534–542, mai. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.057>. Acesso em: 13 dez. 2018.

LI, J.; He, F.; Shen, X.; Hu, D.; Huang, Q. Pyrolyzed fabrication of N/P co-doped biochars from (NH₄)₃PO₄ pretreated coffee shells and appraisal for remedying aqueous Cr(VI) contaminants. **Bioresource Technology journal**, [S. l.], v. 315, p. 123840, nov. 2020 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123840>. Acesso em: 20 nov. 2020.

LI, Q.; PAN, X.; QU, Z.; ZHAO, X.; JIN, Y.; DAI, H.; YANG, BO.; WANG, X. Understanding the dependence of contact angles of commercially RO membranes on external conditions and surface features. **Desalination**, [S. l.], v. 309, p. 38–45, jan. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.09.007>. Acesso em: 20 mar. 2022.

LI, Q.; CHAI, L.; ZHAO, J.; YANG, Z.; WANG, Q. Lead desorption from modified spent grain. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, [S. l.], v. 19, n. 5, p. 1371–1376, out. 2009. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(08\)60452-5](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(08)60452-5). Acesso em: 20 jan. 2021.

LI, Q; CHAI, L.; WANG, Q; YANG, Z.; YAN, H.; WANG, Y. Fast esterification of spent grain for enhanced heavy metal ions adsorption. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 101, n. 10, p.

3796–3799, mai. 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.003>. Acesso em: 20 jan. 2021.

LI, S.; Wen, J.; He, B.; Wang, J.; Hu, X.; Liu, J. Occurrence of caffeine in the freshwater environment: Implications for ecopharmacovigilance. **Environmental Pollution**, [S. l.], v. 263, p. 114371, ago. 2020 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114371>. Acesso em: 22 jul. 2020.

LI, W. C. Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil. **Environmental Pollution**, [S. l.], v. 187, p. 193–201, abr. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.01.015>. Acesso em: 12 dez. 2018.

LIMA, E.C.; THUE, P. S. ; DIAS, S. L P ; UMPIERRES, C.S. ; DA COSTA, J.B. ; LEITE, A. J. ; VANNI, G. **Carvão ativado adsorvente e de alta magnetização, processo de obtenção e uso do carvão ativado adsorvente e de alta magnetização**. Depositante: Universidade Federal do Rio Grande do Sul. BR n. 1020180681303. 06 set. 2018.

LIMA, E. C.; UMPIERRES, C.S.; THUE, P. S. ; DIAS, S. L P ; LIMA, DIANA R **Carvão Ativado Magnético, Processo De Obtenção De Carvão Ativado Magnético e Usos De Carvão Ativado Magnético**. BR n. 10201901854. Depositante: Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 06 set. 2019a.

LIMA, E. C.; HUE, P. S. ; VAGHETTI, J. C.P.; DIAS, S. L. P. **Carvão ativado magnético, processo de obtenção e aplicação do mesmo**. Depositante: Universidade Federal do Rio Grande do Sul. BR n. 1020160303532. 21 dez. 2016.

LIMA, E. C.; Hosseini-Bandegharai, A.; Moreno-Piraján, J.C.; Anastopoulos, I. A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption. **Journal of Molecular Liquids**, [S. l.], v. 273, p. 425–434, jan. 2019 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.048>. Acesso em: 02 ago. 2020.

LIN, A.Y.; Lin, C.; Tung, H.; Chary, N.S. Potential for biodegradation and sorption of acetaminophen, caffeine, propranolol and acebutolol in lab-scale aqueous environments. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 183, n. 1–3, p. 242–250, nov. 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.07.017>. Acesso em: 28 jul. 2020.

LINKO, M.; HAIKARA, A.; RITALA, A.; PENTTILÄ, M. Recent advances in the malting and brewing industry. **Journal of Biotechnology**, v. 65, n. 2–3, p. 85–98, out. 1998. Based on a lecture held at the symposium Biotechnology in advanced food and feed processing at the 8th European Congress on Biotechnology (ECB8), 1997, Budapeste. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/s0168-1656\(98\)00135-7](https://doi.org/10.1016/s0168-1656(98)00135-7). Acesso em: 21 jan. 2021.

LIU, T.; LI, Y.; DU, Q.; SUN, J.; JIAO, Y.; YANG, G.; WANG, Z.; XIA, Y.; ZHANG, W.; WANG, K.; ZHU, H.; WU, D. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, [S. l.], v. 90, n. 1, p. 197–203, fev. 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2011.10.019>. Acesso em: 04 abr. 2020.

LIU, Y.; ZHU, X.; WEI, X.; ZHANG, S.; CHEN, J.; REN, Z.J. CO₂ activation promotes available carbonate and phosphorus of antibiotic mycelial fermentation residue-derived biochar support for increased lead immobilization. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 334, p. 1101–1107, fev. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2017.11.033>. Acesso em: 01 mai. 2022.

LIYANAGE, A. S.; CANADAY, S.; PITTMAN, C.U.; MLSNA, T. Rapid remediation of pharmaceuticals from wastewater using magnetic Fe₃O₄/Douglas fir biochar adsorbents. **Chemosphere**, [S. l.], v. 258, p. 127336, nov. 2020. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2020.127336>. Acesso em: 01 mai. 2022.

LOBATO-PERALTA, D. R.; DUQUE-BRITO, E.; AYALA-CORTÉS, A.; ARIAS, D.M.; LONGORIA, A.; CUENTAS-GALLEGOS, A.K.; SEBASTIAN, P.J.; OKOYE, P.U. Advances in activated carbon modification, surface heteroatom configuration, reactor strategies, and regeneration methods for enhanced wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S. l.], v. 9, n. 4, p. 105626, ago. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105626>. Acesso em: 8 abr. 2022.

LUJÁN-FACUNDO, M. J.; IBORRA-CLAR, M.I.; MENDOZA-ROCA, J.A.; ALCAINA-MIRANDA, M.I. Pharmaceutical compounds removal by adsorption with commercial and reused carbon coming from a drinking water treatment plant. **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 238, nov. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117866>. Acesso em: 25 mai. 2020.

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**, [S. l.], v. 473–474, p. 619–641, mar. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.065>. Acesso em: 25 mai. 2020.

MACHADO, A. S.; MEXIAS, A. A.; VILELA, A. C. F.; OSÓRIO, E. Quantificação Por Drx Dos Componentes Carbonosos Presentes No Pó De Balão Do Alto Forno. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, [S. l.], v. 8, n. 4, p. 254–260, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.4322/tmm.2011.040>. Acesso em: 18 out. 2022.

MAHMOOD, A. S. N.; BRAMMER, J.G.; HORNUNG, A.; STEELE, A.; POULSTON, S. The intermediate pyrolysis and catalytic steam reforming of Brewers spent grain, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 103, p. 328–342, set. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.09.009>. Acesso em: 24 jan. 2021.

MAITI, S.; GALLASTEGUI, G.; SURESH, G.; SARMA, S.J.; BRAR, S.K.; DROGUI, P.; LEBIHAN, Y.; BUELNA, G.; VERMA, M.; SOCCOL, C.R. Hydrolytic pre-treatment methods for enhanced biobutanol production from agro-industrial wastes. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 249, p. 673–683, fev. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.132>. Acesso em: 24 jan. 2021.

MANARIOTIS, I. D.; FOTOPOULOU, K. N.; KARAPANAGIOTI, H. K. Preparation and Characterization of Biochar Sorbents Produced from Malt Spent Rootlets. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [S. l.], v. 54, n. 39, p. 9577–9584, set. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b02698>. Acesso em: 25 jan. 2021.

MANOLIKAKI, I.; DIAMADOPOULOS, E. Agronomic potential of biochar prepared from brewery byproducts. **Journal of Environmental Management**, [S. l.], v. 255, p. 109856, fev. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109856>. Acesso em: 24 jan. 2021.

MAPA. **Anuário da Cerveja**. 2019. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/inspecao/produtos-vegetal/publicacoes/anuario-da-cerveja-2019/view>. Acesso em: 24 jan. 2021.

MAPA. **Anuário da Cerveja**. 2020. Disponível em: http://www.cervbrasil.org.br/novo_site/http-www-cervbrasil-org-br-novo_site-wp-content-uploads-2021-04-anuariocerveja2-pdf/. Acesso em: 24 Set. 2022.

MARÇAL, L.; DE FARIA, E.H.; NASSAR, E.J.; TRUJILLANO, R.; MARTÍN, N.; VICENTE, M.A.; RIVES, V.; GIL, A.; KORILI, S.A.; CIUFFI, K.J. Organically Modified Saponites: SAXS Study of Swelling and Application in Caffeine Removal. **ACS Applied Materials and Interfaces**, [S. l.], v. 7, n. 20, p. 10853–10862, mai. 2015. Disponível em:

<https://doi.org/10.1021/acsami.5b01894>. Acesso em: 17 jul. 2020.

MARTÍNEZ-HERNÁNDEZ, V.; MEFFE, R.; HERRERA, S.; ARRANZ, E.; DE BUSTAMANTE, I. Sorption/desorption of non-hydrophobic and ionisable pharmaceutical and personal care products from reclaimed water onto/from a natural sediment. **Science of the Total Environment**, [S. l.], v. 472, p. 273–281, fev. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.11.036>. Acesso em: 10 dez. 2018.

MARTINKOSKY, L.; BARKLEY, J.; SABADELL, G.; GOUGH, H.; DAVIDSON, S. Earthworms (*Eisenia fetida*) demonstrate potential for use in soil bioremediation by increasing the degradation rates of heavy crude oil hydrocarbons. **Science of the Total Environment**, [S. l.], v. 580, p. 734–743, fev. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.020>. Acesso em: 11 jan. 2021.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 7. ed. [S. l.]: McGraw-Hill International Editions, 2005.

MCLINTOCK, I. The Elovich equation in chemisorption kinetics. **Nature**, [S. l.], v. 216, p. 1204–1205, 1967.

MELO, L. A.; Ide, A.H.; Duarte, J.L.S.; Zanta, C.L.P.S.; Oliveira, L.M.T.M.; Pimentel, W.R.O.; Meili, L. Caffeine removal using *Elaeis guineensis* activated carbon: adsorption and RSM studies. **Environmental Science and Pollution Research**, [S. l.], v. 27, n. 21, p. 27048–27060, mai. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09053-z>. Acesso em: 28 jul. 2020.

MENDES, J. F.; NORCINO, L.B.; MANRICH, A.; MARQUES PINHEIRO, A.C.; OLIVEIRA, J.E.; CAPPARELLI MATTOSO, L.H. Development, physical-chemical properties, and photodegradation of pectin film reinforced with malt bagasse fibers by continuous casting. **Journal of Applied Polymer Science**, [S. l.], p. 1–13, mar. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/app.49178>. Acesso em: 26 fev. 2021.

MENDEZ, D.; MARTI, E.; PUYUELO, B.; COLON, J.; PONSÁ, S. Evaluation of Pre-treatments of Brewery's Spent Grain for Growing Bacteria in the Production of Polyhydroxyalkanoates. **Chemical Engineering Transactions**, [S. l.], v. 65, p. 403–408, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.3303/CET1865068>. Acesso em: 26 fev. 2021.

MENESES, N. G. T.; MARTINS, S.; TEIXEIRA, J.A.; MUSSATTO, S.I. Influence of extraction solvents on the recovery of antioxidant phenolic compounds from brewer's spent grains. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 108, p. 152–158, abr. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.02.015>. Acesso em: 26 fev. 2021.

MENEZES, S.; ROSSI, D.M.; AYUB, M.A.Z. Screening of filamentous fungi to produce xylanase and xylooligosaccharides in submerged and solid-state cultivations on rice husk , soybean hull , and spent malt as substrates. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, [S. l.], v. 33, p. 58, fev. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11274-017-2226-5>. Acesso em: 24 fev. 2021.

MENGESHA, D. N.; ABEBE, M.W.; APPIAH-NTIAMOAH, R.; KIM, H. Ground coffee waste-derived carbon for adsorptive removal of caffeine: Effect of surface chemistry and porous structure. **Science of the Total Environment**, [S. l.], v. 818, p. 151669, abr. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.151669>. Acesso em: 24 mar. 2022.

MESTRE, A. S.; MARQUES, S. C. R.; CARVALHO, A. P. Effect of the alcohol cosolvent in the removal of caffeine by activated carbons. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [S. l.], v. 51, n. 29, p. 9850–9857, jun. 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ie300695a>. Acesso em: 22 ago. 2020.

- MIAO, M. S.; LIU, Q.; SHU, L.; WANG, Z.; LIU, Y.; KONG, Q. Removal of cephalexin from effluent by activated carbon prepared from alligator weed: Kinetics, isotherms, and thermodynamic analyses. **Process Safety and Environmental Protection**, [S. l.], v. 104, p. 481–489, nov. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.03.017>. Acesso em: 22 ago. 2020.
- MILDEMBERG, A. N. **obtenção de carvão ativado a partir de bagaço de malte e sua aplicação na remoção de azul de metileno**. Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente Urbano e Industrial) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2019. Disponível em: <https://acervodigital.ufpr.br/handle/1884/58998>. Acesso em: 22 nov. 2019.
- MIRALLES-CUEVAS, S.; DAROWNA, D.; WANAG, A.; MOZIA, S.; MALATO, S.; OLLER, I. Comparison of UV/H₂O₂, UV/S₂O₈²⁻, solar/Fe(II)/H₂O₂ and solar/Fe(II)/ S₂O₈²⁻ at pilot plant scale for the elimination of micro-contaminants in natural water: An economic assessment. [S. l.], v. 310, n. 2, p. 514–524, fev. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.121>. Acesso em: 22 mar. 2022.
- MOHAMED, K. R.; MOSTAFA, A. A. Preparation and bioactivity evaluation of hydroxyapatite-titania/chitosan-gelatin polymeric biocomposites. **Materials Science and Engineering: C**, [S. l.], v. 28, n. 7, p. 1087–1099, ago. 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.MSEC.2007.04.040>. Acesso em: 18 fev. 2021.
- MOHAMMED, J.; NASRI, N.S.; ZAINI, M.A.A.; HAMZA, U.D.; ANI, F.N. Adsorption of benzene and toluene onto KOH activated coconut shell based carbon treated with NH₃. **International Biodeterioration and Biodegradation**, [S. l.], v. 102, p. 245–255, ago. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2015.02.012>. Acesso em: 28 mar. 2022.
- MOMINA; SHAHADAT, M.; ISAMIL, S. Regeneration performance of clay-based adsorbents for the removal of industrial dyes: a review. **RSC Advances**, [S. l.], v. 8, p. 24571–24587, jul. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c8ra04290j>. Acesso em: 28 mar. 2022.
- MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. **Applied Statistics and Probability for Engineers**. 3. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc, 2003. *E-book*.
- MOORE, M. T.; GREENWAY, S. L.; FARRIS, J. L.; GUERRA, B. Assessing caffeine as an emerging environmental concern using conventional approaches. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, [S. l.], v. 54, n. 1, p. 31–35, out. 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00244-007-9059-4>. Acesso em: 25 ago. 2020.
- MOREIRA, M. M.; MORAIS, S.; CARVALHO, D.O.; BARROS, A.A.; DELERUE-MATOS, C.; GUIDO, L.F. Brewer's spent grain from different types of malt: Evaluation of the antioxidant activity and identification of the major phenolic compounds. **Food Research International**, [S. l.], v. 54, n. 1, p. 382–388, nov. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2013.07.023>. Acesso em: 25 fev. 2021.
- MUSSATTO, S. I. Biotechnological Potential of Brewing Industry By-Products. In: NEE' NIGAM, P. S.; PANDEY, Ashok (org.). **Biotechnology for Agro-Industrial Residues Utilisation**. [S. l.]: Springer Science and Business Media LLC, 2009. p. 313 – 326. *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-9942-7>. Acesso em: 25 fev. 2021
- MUSSATTO, S. I.; DRAGONE, G.; ROBERTO, I. C. Brewers' spent grain: generation, characteristics and potential applications. **Journal of Cereal Science**, [S. l.], v. 43, p. 1–14, jan. 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2005.06.001>. Acesso em: 25 fev. 2021.
- MUSSATTO, S. I.; DRAGONE, G.; ROBERTO, I. C. Ferulic and *p*-coumaric acids extraction by alkaline hydrolysis of brewer's spent grain. **Industrial Crops and Products**, [S. l.], v. 25, n. 2, p. 231–237, fev. 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2006.11.001>. Acesso em: 25 fev. 2021.

- MUSSATTO, S. I.; FERNANDES, M.; ROCHA, G.J.M.; ÓRFÃO, J.J.M.; TEIXEIRA, J.A.; ROBERTO, I.C. Production, characterization and application of activated carbon from Brewer's spent grain lignin. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 101, n. 7, p. 2450–2457, abr. 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.11.025>. Acesso em: 25 fev. 2021.
- NAM, S. W.; Choi, D.J.; Kim, S.K.; Her, N.; Zoh, K.D. Adsorption characteristics of selected hydrophilic and hydrophobic micropollutants in water using activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 270, p. 144–152, abr. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.01.037>. Acesso em: 25 fev. 2022.
- NASSARY, E. K.; NASOLWA, E. R. Unravelling disposal benefits derived from underutilized brewing spent products in Tanzania. **Journal of Environmental Management**, [S. l.], v. 242, n. April, p. 430–439, jul. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.04.068>. Acesso em: 25 fev. 2021.
- NAZARI, G.; ABOLGHASEMI, H.; ESMAIELI, M. Batch adsorption of cephalexin antibiotic from aqueous solution by walnut shell-based activated carbon. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, [S. l.], v. 58, p. 357–365, jan. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.06.006>. Acesso em: 25 fev. 2021.
- NEHLIG, A.; DAVAL, J. L.; DEBRY, G. Caffeine and the central nervous system: mechanisms of action. **Brain Research Reviews**, [S. l.], v. 17, n. 2, p. 139–170, Mai-Ago. 1992. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0165-0173\(92\)90012-B](https://doi.org/10.1016/0165-0173(92)90012-B). Acesso em: 29 ago. 2020.
- NGUYEN, D. T. C.; VO, D.V.N.; NGUYEN, T.T.; NGUYEN, T.T.T.; NGUYEN, L.T.T.; TRAN, T.V. Optimization of tetracycline adsorption onto zeolitic–imidazolate framework-based carbon using response surface methodology. **Surfaces and Interfaces**, [S. l.], v. 28, n. August 2021, p. 101549, fev. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101549>. Acesso em: 29 abr. 2022.
- NIVALA, J.; KAHL, S.; BOOG, J.; VAN AFFERDEN, M.; REEMTSMA, T.; MÜLLER, R.A. Dynamics of emerging organic contaminant removal in conventional and intensified subsurface flow treatment wetlands. **Science of the Total Environment**, [S. l.], v. 649, p. 1144–1156, fev. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.339>. Acesso em: 29 abr. 2022.
- NJOKU, V. O.; ISLAM, M.A.; ASIF, M.; HAMEED B.H. Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by mesoporous activated carbon prepared from H₃PO₄-activated langsat empty fruit bunch. **Journal of Environmental Management**, [S. l.], v. 154, p. 138–144, mai. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.02.002>. Acesso em: 04 abr. 2022.
- NOVAES, C. G.; YAMAKI, R. T.; DE PAULA, V. F.; DO NASCIMENTO JÚNIOR, B. B.; BARRETO, J. A.; VALASQUES, G. S.; BEZERRA, M. A. Optimization of analytical methods using response surface methodology part i: Process variables. **Revista Virtual de Química**, [S. l.], v. 9, n. 3, p. 1184–1215, abr. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20170070>. Acesso em: 04 abr. 2022.
- NRMCC. (Natural Resource Management Ministerial Council) **Australian guidelines for water recycling: augmentation of drinking water supplies**. Canberra: Biotext Pty Ltd, 2008. ISBN 1 921173 20 3
- NTAFLU, M.; VAKROS, J. Transesterification activity of modified biochars from spent malt rootlets using triacetin. **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 259, p. 120931, jun. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120931>. Acesso em: 27 jan. 2021.
- NÜCHTER, M.; ONDRUSCHKA, B.; BONRATH, W.; GUM, A. Microwave assisted synthesis

– a critical technology overview. **Green Chemistry**, [S. l.], v. 6, n. 3, p. 128–141, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/b310502d>. Acesso em: 27 jan. 2021.

NUNES, K. G. P.; SFREDDO, L.W.; ROSSET, M.; FÉRIS, L.A. Efficiency evaluation of thermal, ultrasound and solvent techniques in activated carbon regeneration. **Environmental Technology (United Kingdom)**, [S. l.], v. 42, n. 26, p. 4189–4200, mar. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/09593330.2020.1746839>. Acesso em: 27 mar. 2022.

OECD. **SIDS [Screening Information Data Set] initial assessment profile: caffeine. Paris: Organization for Economic Co-operation and Development.** Disponível em: https://hpcvchemicals.oecd.org/UI/SIDS_Details.aspx?key=f7f81be3-f445-4eb1-ae74-47fe70cf83f0&idx=0

OKADA, T.; OGUCHI, J.; YAMAMOTO, K.; SHIONO, T.; FUJITA, M.; IYAMA, T. Organoclays in water cause expansion that facilitates caffeine adsorption. **Langmuir**, [S. l.], v. 31, n. 1, p. 180–187, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/la503708t>. Acesso em: 27 ago. 2020.

OLIVEIRA, J. T. **Estimativa de parâmetros e seleção de modelos através da aplicação de técnicas bayesianas ao processo de adsorção de cafeína: cinética, isoterma e curva de ruptura.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2022. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/234957>. Acesso em: 27 abr. 2022.

OLIVEIRA, M. F.; DA SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A. Equilibrium and kinetic studies of caffeine adsorption from aqueous solutions on thermally modified Verde-lodo bentonite. **Applied Clay Science**, [S. l.], v. 168, p. 366–373, fev. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.12.011>. Acesso em: 27 ago. 2020.

ORTIGUEIRA, J.; SILVA, C.; MOURA, P. Assessment of the adequacy of different Mediterranean waste biomass types for fermentative hydrogen production and the particular advantage of carob (*Ceratonia siliqua L.*) pulp. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 43, n. 16, p. 7773–7783, abr. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.03.024>. Acesso em: 25 fev. 2021.

PAÍGA, P.; DELERUE-MATOS, C. Anthropogenic contamination of Portuguese coastal waters during the bathing season: Assessment using caffeine as a chemical marker. **Marine Pollution Bulletin**, [S. l.], v. 120, n. 1–2, p. 355–363, jul. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.05.030>. Acesso em: 25 jun. 2020.

PAVIA, D.L.; LAMPMAN, G.M.; KRIZ, G.S.; VYVYAN, J.R. **Introduction to spectroscopy.** 4. ed. Washington: Cengage Learning, 2009. *E-book*.

PAZ, A.; DA SILVA SABO, S.; VALLEJO, M.; MARGUET, E.; PINHEIRO DE SOUZA OLIVEIRA, P.; DOMÍNGUEZ, J.M. LWT - Food Science and Technology Using brewer ' s spent grain to formulate culture media for the production of bacteriocins using Patagonian strains. **LWT - Food Science and Technology**, [S. l.], v. 96, p. 166–174, out. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2018.05.027>. Acesso em: 02 fev. 2021.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Perry's Chemical Engineers' Handbook.** 8. ed. [S. l.]: McGraw-Hill, 2008.

POERSCHMANN, J.; WEINER, B.; WEDWITSCHKA, H.; BASKYR, I.; KOEHLER, R.; KOPINKE, F.D. Characterization of biocoals and dissolved organic matter phases obtained upon hydrothermal carbonization of brewer's spent grain. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 164, p. 162–169, jul. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.04.052>. Acesso em: 02 fev. 2021.

PORTINHO, R.; ZANELLA, O.; FÉRIS, L. A. Grape stalk application for caffeine removal

through adsorption. **Journal of Environmental Management**, [S. l.], v. 202, p. 178–187, nov. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.07.033>. Acesso em: 08 ago. 2020.

POURETEDAL, H. R.; SADEGH, N. Effective removal of Amoxicillin, Cephalexin, Tetracycline and Penicillin G from aqueous solutions using activated carbon nanoparticles prepared from vine wood. **Journal of Water Process Engineering**, [S. l.], abr. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.03.006>. Acesso em: 08 ago. 2020.

PTASZKOWSKA-KONIARZ, M.; GOSCIANSKA, J.; PIETRZAK, R. Synthesis of carbon xerogels modified with amine groups and copper for efficient adsorption of caffeine. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 345, p. 13–21, ago. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.03.132>. Acesso em: 08 ago. 2020.

PYRZYNSKA, K. Removal of cadmium from wastewaters with low-cost adsorbents. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S. l.], v. 7, n. 1, fev. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.11.040>. Acesso em: 22 nov. 2020.

RAJ, R.; TRIPATHI, A.; DAS, S.; GHANGREKAR, M.M. Removal of caffeine from wastewater using electrochemical advanced oxidation process: A mini review. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, [S. l.], v. 4, p. 100129, dez. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2021.100129>. Acesso em: 29 mar. 2022.

RAMÍREZ-MALULE, H.; QUIÑONES-MURILLO, D. H.; MANOTAS-DUQUE, D. Emerging contaminants as global environmental hazards. A bibliometric analysis. **Emerging Contaminants**, [S. l.], v. 6, p. 179–193, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2020.05.001>. Acesso em: 06 dez. 2018.

RAVI, S.; CHOI, Y.; CHOE, J. K. Novel phenyl-phosphate-based porous organic polymers for removal of pharmaceutical contaminants in water. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 379, p. 122290, jan. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122290>. Acesso em: 06 jan. 2022.

REDLICH, O.; PETERSON, D. L. A Useful Adsorption Isotherm. **The Journal of Physical Chemistry**, [S. l.], v. 63, p. 1024, 1959. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/j150576a611>. Acesso em: 05 abr. 2020.

REIS, J. M. L.; MENEZES, E. M. Barley residue reinforced polymer mortars: Fracture mechanics approach. **Composite Structures**, [S. l.], v. 173, p. 53–57, ago. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2017.04.005>. Acesso em: 28 jan. 2021.

RICHARDSON, S. D. Water analysis: Emerging contaminants and current issues. **Analytical Chemistry**, [S. l.], v. 79, n. 12, p. 4295–4323, mai. 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ac070719q>. Acesso em: 08 dez. 2018.

RIGUETO, C. V. T.; NAZARI, M.T.; DE SOUZA, C.F.; CADORE, J.S.; BARBOSA BRIÃO, V.; PICCIN, J.S. Alternative techniques for caffeine removal from wastewater: An overview of opportunities and challenges. **Journal of Water Process Engineering**, [S. l.], v. 35, p. 101231, jun. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101231>. Acesso em: 02 ago. 2020.

RÍO, J. C.; PRINSEN, P.; GUTIÉRREZ, A. Chemical composition of lipids in brewer's spent grain: A promising source of valuable phytochemicals. **Journal of Cereal Science**, [S. l.], v. 58, n. 2, p. 248–254, set. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2013.07.001>. Acesso em: 12 jan. 2021.

ROBLES, J.; REGALBUTO, J. R. **The engineering of Pt/carbon catalyst preparation**. Chicago: University of Illinois, 2004.

RODRÍGUEZ-GIL, J. L.; CÁCERES, N.; DAFOUZ, R.; VALCÁRCEL, Y. Caffeine and

- paraxanthine in aquatic systems: Global exposure distributions and probabilistic risk assessment. **Science of the Total Environment**, [S. l.], v. 612, p. 1058–1071, jan. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.066>. Acesso em: 02 ago. 2020.
- ROGINSKY, S.; ZELDOVICH, Y. The catalytic oxidation of carbon monoxide on manganese dioxide. **Acta physicochimica URSS**, [S. l.], v. 1, p. 554, 1934.
- ROJO CAMARGO, M. C.; TOLEDO, M. C. F.; FARAH, H. G. Caffeine daily intake from dietary sources in Brazil. **Food Additives and Contaminants**, [S. l.], v. 16, n. 2, p. 79–87, 1999. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/026520399284244>. Acesso em: 02 jun. 2020.
- ROMÁN, S.; LEDESMA, B.; ÁLVAREZ, A.; HERDES, C. Towards sustainable micro-pollutants' removal from wastewaters: caffeine solubility, self-diffusion and adsorption studies from aqueous solutions into hydrochars. **Molecular Physics**, [S. l.], v. 116, n. 15–16, p. 2129–2141, jun. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/00268976.2018.1487597>. Acesso em: 02 jul. 2020.
- ROSSNER, A.; SNYDER, S. A.; KNAPPE, D. R. U. Removal of emerging contaminants of concern by alternative adsorbents. **Water Research**, [S. l.], v. 43, n. 15, p. 3787–3796, ago. 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.06.009>. Acesso em: 08 dez. 2018.
- RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. [S. l.]: Wiley - Interscience Publication, 1984.
- SABBAGH, N.; TAHVILDARI, K.; MEHRDAD SHARIF, A. A. Application of chitosan-alginate bio composite for adsorption of malathion from wastewater: Characterization and response surface methodology. **Journal of Contaminant Hydrology**, [S. l.], v. 242, p. 103868, out. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2021.103868>. Acesso em: 20 abr. 2022.
- SAEED, M. U.; HUSSAIN, N.; SUMRIN, A.; SHAHBAZ, A.; NOOR, S.; BILAL, M. Microbial bioremediation strategies with wastewater treatment potentialities – A review. **Science of the Total Environment**, [S. l.], v. 818, abr. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151754> Acesso em: 20 abr. 2022.
- SAFARIK, I.; HORSKA, K.; SAFARIKOVA, M. Magnetically modified spent grain for dye removal. **Journal of Cereal Science**, [S. l.], v. 53, n. 1, p. 2010–2012, jan. 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2010.09.010>. Acesso em: 22 jan. 2021.
- SALMAN, J. M.; NJOKU, V. O.; HAMEED, B. H. Batch and fixed-bed adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid onto oil palm frond activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 174, n. 1, p. 33–40, out. 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.08.024>. Acesso em: 18 out. 2021.
- SARKAR, B.; XI, Y.; MEGHARAJ, M.; KRISHNAMURTI, G.S.R.; BOWMAN, M.; ROSE, H.; NAIDU, R. Bioreactive Organoclay: A New Technology for Environmental Remediation. **Environmental Science and Technology**. [S. l.], p. 37–41, set. 2012.
- SASSI, C. P.; PEREZ, F.G.; MYAZATO, L.; YE, X.; FERREIRA-SILVA, P.H.; LOUZADA, F. **Modelos de regressão linear múltipla utilizando os softwares R e Statistica: Uma aplicação a dados de conservação de frutas**. São Carlos: ICMC-USP, 2012, p. 20. Disponível em: <https://repositorio.usp.br/item/002297573>. Acesso em: 22 abr. 2022.
- SCHIFINO, J. **Tópicos de físico-química**. Porto Alegre: UFRGS, 2013.
- SEILER, R.; ZAUGG, S.D.; THOMAS, J.M.; HOWCROFT, D.L. Caffeine and pharmaceuticals as indicators of waste water contamination in wells. **Groundwater**, [S. l.], ago. 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.1999.tb01118.x>. Acesso em: 25 ago. 2020.

SHARAPOVA, I. E. Biocatalysis and Agricultural Biotechnology Prospects of using entomopathogenic fungus in development of a biopesticide product with nematicidal activity. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, [S. l.], v. 19, p. 101098, mai. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2019.101098>. Acesso em: 25 ago. 2020.

SHEN, Y. S.; WANG, S.L.; TZOU, Y.M.; YAN, Y.Y.; KUAN, W.H. Removal of hexavalent Cr by coconut coir and derived chars - The effect of surface functionality. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 104, p. 165–172, jan. 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.10.096>. Acesso em: 15 nov. 2020.

SILVA, J. P.; SOUSA, S.; RODRIGUES, J.; ANTUNES, H.; PORTER, J.J.; GONÇALVES, I.; FERREIRA-DIAS, S. Adsorption of acid orange 7 dye in aqueous solutions by spent brewery grains. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 40, n. 3, p. 309–315, dez. 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2004.03.010>. Acesso em: 22 fev. 2021.

SIPS, R. Combined form of Langmuir and Freundlich equations. **The Journal of Physical Chemistry**, [S. l.], v. 16, p. 490–495, 1948.

SOARES, A. S. S.; DOURADO, A. A.; SILVA, A. R. S.; TORRES, F. S. Determinação de carbono inorgânico em águas naturais da represa Luiz Vieira do município de rio de contas – Bahia. In: XIII CONGRESSO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE, Poços de Caldas, 2016.

SODRÉ, F. F.; DUTRA, P. M.; DOS SANTOS, V. P. Pharmaceuticals and personal care products as emerging micropollutants in Brazilian surface waters: A preliminary snapshot on environmental contamination and risks. **Ecletica Química**, [S. l.], v. 43, n. 1, p. 22–34, Jun. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.26850/1678-4618eqj.v43.1Sl.2018.p22-34>. Acesso em: 22 set. 2021.

SOPHIA A., C; LIMA, E. C. Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [S. l.], v. 150, p. 1–17, abr. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.12.026>. Acesso em: 20 mai. 2020.

SOTELO, J. L.; RODRÍGUEZ, A.R.; MATEOS, M.M.; HERNÁNDEZ, S.D.; TORRELLAS, S.S.; RODRÍGUEZ, J.G. Adsorption of pharmaceutical compounds and an endocrine disruptor from aqueous solutions by carbon materials. **Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes**, [S. l.], v. 47, n. 7, p. 640–652, mai. 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/03601234.2012.668462>. Acesso em: 09 dez. 2018.

SOUZA, F. S. **degradação de poluentes emergentes por processos oxidativos avançados (O₃, O₃/UV, O₃/Fe²⁺, O₃/UV/Fe²⁺) visando o tratamento de efluentes hospitalares**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio grande do Sul, Porto Alegre, 2016. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/150518>. Acesso em: 05 abr. 2022.

SOUZA, J. M.; XAVIER, J. C.; CRUZ, A. M. F.; SILVA, D. R.; MOURA, M. F. V. **Decomposição térmica de analgésicos**. In: Congresso Brasileiro de Química, XLVII,007, Natal. Química Analítica, Natal: ABQ, 2007. Disponível em: <http://www.abq.org.br/cbq/2007/trabalhos/4/4-332-561.htm>. Acesso em: 05 abr. 2022.

STACKELBERG, P. E.; GIBBS, J.; FURLONG, E.T.; MEYER, M.T.; ZAUGG, S.D.; LIPPINCOTT, R.L. Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds. **Science of the Total Environment**, [S. l.], v. 377, n. 2–3, p. 255–272, mai. 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.01.095>. Acesso em: 09 dez. 2018.

STARLING, M. C. V. M.; SOUZA, P.P.; LE PERSON, A.; AMORIM, C.C.; CRIQUET, J. Intensification of UV-C treatment to remove emerging contaminants by UV-C/H₂O₂ and UV-C/S₂O₈²⁻: Susceptibility to photolysis and investigation of acute toxicity. [S. l.], v. 376, p.

120856, nov. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.135>. Acesso em: 27 mar. 2022.

STEFANELLO, F. S.; DOS SANTOS, C.O.; BOCHI, V.C.; FRUET, A.P.B.; SOQUETTA, M.B.; DÖRR, A.C.; NÖRNBERG, J.L. Analysis of polyphenols in brewer's spent grain and its comparison with corn silage and cereal brans commonly used for animal nutrition. **Food Chemistry**, [S. l.], v. 239, p. 385–401, jan. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.06.130>. Acesso em: 12 fev. 2021.

STJEPANOVI, M.; VELIĆ, N.; LONČARIĆ, A.; GAŠO-SOKAČ, D.; BUŠIĆ, V.; HABUDA-STANIĆ, M. Adsorptive removal of nitrate from wastewater using modified lignocellulosic waste material. **Journal of Molecular Liquids**, [S. l.], v. 285, p. 535–544, jul. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.04.105>. Acesso em: 12 fev. 2021.

TAO, Y.; HAN, Y.; LIU, W.; PENG, L.; WANG, Y.; KADAM, S.; SHOW, P.L.; YE, X. Parametric and phenomenological studies about ultrasound-enhanced biosorption of phenolics from fruit pomace extract by waste yeast. **Ultrasonics Sonochemistry**, [S. l.], v. 52, p. 193–204, abr. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.ULTSONCH.2018.11.018>. Acesso em: 25 abr. 2022.

TAOUFIK, N.; BOUMYA, W.; ELMOUBARKI, R.; ELHALIL, A.; ACHAK, M.; ABDENNOURI, M.; BARKA, N. Experimental design, machine learning approaches for the optimization and modeling of caffeine adsorption. **Materials Today Chemistry**, [S. l.], v. 23, p. 100732, mar. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.MTCHEM.2021.100732>. Acesso em: 29 abr. 2022.

THUE, P. S.; LIMA, E.C.; SIELIECHI, J.M.; SAUCIER, C.; DIAS, S.L.P.; VAGHETTI, J.C.P.; RODEMBUSCH, F.S.; PAVAN, F.A. Effects of first-row transition metals and impregnation ratios on the physicochemical properties of microwave-assisted activated carbons from wood biomass. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S. l.], v. 485, p. 163–175, jan. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.09.070>. Acesso em: 29 abr. 2022.

TORRELLAS, S. Á.; LOVERA, R.G.; ESCALONA, N.; SEPÚLVEDA, C.; SOTELO, J.L.; GARCÍA, J. Chemical-activated carbons from peach stones for the adsorption of emerging contaminants in aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 279, p. 788–798, nov. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.05.104>. Acesso em: 09 dez. 2018.

TRAN, H. N.; YOU, S.J.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A.; CHAO, H.P. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. **Water Research**, [S. l.], v. 120, p. 88–116, set. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014>. Acesso em: 18 jul. 2020.

TRAN, H. N.; YOU, S. J.; CHAO, H. P. Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S. l.], v. 4, n. 3, p. 2671–2682, set. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.05.009>. Acesso em: 02 nov. 2019.

UNUABONAH, E. I.; OMOROGIE, M. O.; OLADOJA, N. A. Modeling in Adsorption: Fundamentals and Applications. In: **Composite Nanoadsorbents**. [S. l.]: Elsevier, 2019. p. 85–118. *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-814132-8.00005-8>. Acesso em: 02 abr. 2020.

USEPA (United States Environmental Protection Agency). Drinking Water Contaminant Candidate List 4-Final. **Federal Register**, v. 81, n. 222, 17 nov. 2016. Disponível em: <https://www.gpo.gov/fdsys/pkg/FR-2016-11-17/pdf/2016-27667.pdf>. Acesso em: 22 mar. 2022.

USEPA (United States Environmental Protection Agency). Drinking Water Contaminant

Candidate List 5—Draft. **Federal Register**, v. 86, n. 135, 19 jul. 2021. Disponível em: <https://www.govinfo.gov/content/pkg/FR-2021-07-19/pdf/2021-15121.pdf>. Acesso em: 22 mar. 2022.

USEPA (United States Environmental Protection Agency). **Contaminants of Emerging Concern including Pharmaceuticals and Personal Care Products**. Disponível em: <https://www.epa.gov/wqc/contaminants-emerging-concern-including-pharmaceuticals-and-personal-care-products>. Acesso em: 22 mar. 2022.

VACLAVIKOVA, M.; MALACHOVA, A.; VEPRIKOVA, Z.; DZUMAN, Z.; ZACHARIASOVA, M.; HAJLSLOVA, J. “Emerging” mycotoxins in cereals processing chains: Changes of enniatins during beer and bread making. **Food Chemistry**, [S. l.], v. 136, n. 2, p. 750–757, jan. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.08.031>. Acesso em: 26 jan. 2021.

VERLICCHI, P.; AL AUKIDY, M.; GALLETTI, A.; PETROVIC, M.; BARCELÓ, D. Hospital effluent: Investigation of the concentrations and distribution of pharmaceuticals and environmental risk assessment. **Science of the Total Environment**, [S. l.], v. 430, p. 109–118, jul. 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.04.055>. Acesso em: 06 dez. 2018.

VETTORELLO, G.; BRANDT, V.V.; DALLAZEN, M.C.; KUHN, D.; ETGETON, H.P.; SPELLMEYER, J.G.; CARLESSO, W.M.; HOEHNE, L. Micropoluentes Em Água – O Novo Desafio Emergente. **Revista Caderno Pedagógico**, [S. l.], v. 14, n. 1, p. 72–83, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.22410/issn.1983-0882.v14i1a2017.1410>. Acesso em: 06 dez. 2018.

WANG, C.; MOORE, N.; BIRCHER, K.; ANDREWS, S.; HOFMANN, R. Full-scale comparison of UV/H₂O₂ and UV/Cl₂ advanced oxidation: The degradation of micropollutant surrogates and the formation of disinfection byproducts. **Water Research**, [S. l.], v. 161, p. 448–458, set. 2019 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.06.033>. Acesso em: 28 mar. 2022.

WANG, R.; XUE, J.; MENG, L.; LEE, J.W.; ZHAO, Z.; SUN, P.; CAI, L.; HUANG, T.; WANG, Z.; WANG, Z.K.; DUAN, Y.; YANG, J.L.; TAN, S.; YUAN, Y.; HUANG, Y.; YANG, Y. Caffeine Improves the Performance and Thermal Stability of Perovskite Solar Cells. **Joule**, [S. l.], v. 3, n. 6, p. 1464–1477, abr. 2019 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.04.005>. Acesso em: 26 jul. 2020.

WANG, W.; GAO, M.; CAO, M.; DAN, J.; YANG, H. Self-propagating synthesis of Zn-loaded biochar for tetracycline elimination. **Science of The Total Environment**, [S. l.], v. 759, p. 143542, mar. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2020.143542>. Acesso em: 26 jul. 2021.

WANG, Y.; WEI, X.; ZHANG, R.; WU, Y.; FARID, M.U.; HUANG, H. Comparison of chemical, ultrasonic and thermal regeneration of carbon nanotubes for acetaminophen, ibuprofen, and triclosan adsorption. [S. l.], v. 83, p. 52719, nov. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c7ra08812d>. Acesso em: 25 abr. 2022.

WEBER, W. J.; SMITH, E. H. Simulación y diseño de modelos para procesos de adsorción. **Environmental Science and Technology**, [S. l.], v. 21, n. 11, p. 1040–1050, nov. 1987. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/es00164a002>. Acesso em: 20 abr. 2020.

WESTENDORF, M.L.; WOHLT, J. E. Brewing by-products: their use as animal feeds. [S. l.] **Veterinary Clinics of North America - Food Animal Practice**, v. 18, p. 233–252, 2002. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0749072002000166?via%3Dihub>. Acesso em: 20 fev. 2021.

WESTERHOFF, P.; YOON, Y.; SNYDER, S.; WERT, E. Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes. **Environmental Science and Technology**, [S. l.], v. 39, n. 17, p. 6649–6663, ago. 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/es0484799>. Acesso em: 10 dez. 2018.

WHO (World Health Organization). **Guidelines for Drinking-water Quality**. 4. ed. Suíça: WHO Graphics, 2017. *E-book*. Disponível em: <https://www.who.int/publications/i/item/9789241549950>. Acesso em: 10 mar. 2022.

WIERZBA, S.; KŁOS, A. Heavy metal sorption in biosorbents – Using spent grain from the brewing industry. **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 225, p. 112–120, jul. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.03.286>. Acesso em: 24 jan. 2021.

WU, Y.; FAN, Y.; ZHANG, M.; MING, Z.; YANG, S.; ARKIN, A.; FANG, P. Utilization of rice straw incorporated with amine groups for the adsorption of Cr(VI) and Ni(II) from single and binary systems. **Biochemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 105, p. 27–35, jan. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.bej.2015.08.017>. Acesso em: 07 nov. 2020.

WUNDERLICH, S.; BACK, W. General Aspects of Beer and Constituents - Beer Making, Hops and Yeast. **Beer in Health and Disease Prevention**, [S. l.], n. i, p. 3–16, 2009.

XIE, W.; GEISE, G.M.; FREEMAN, B.D.; LEE, H.S.; BYUN, G.; MCGRATH, J.E. Polyamide interfacial composite membranes prepared from m-phenylene diamine, trimesoyl chloride and a new disulfonated diamine. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 403–404, p. 152–161, jun. 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.02.038>. Acesso em: 20 nov. 2020.

YAASHIKAA, P. R.; P. KUMAR, S.; VARJANI, S.J.; SARAVANAN, A. Bioresource Technology Advances in production and application of biochar from lignocellulosic feedstocks for remediation of environmental pollutants. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 292, p. 122030, nov. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122030>. Acesso em: 29 nov. 2020.

YAGUB, M. T.; SEN, T.K.; AFROZE, S.; ANG, H.M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, [S. l.], v. 209, p. 172–184, jul. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002>. Acesso em: 02 jan. 2022.

YANG, X.; FLOWERS, R.C.; WEINBERG, H.S.; SINGER, P.C. Occurrence and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in an advanced wastewater reclamation plant. **Water Research**, [S. l.], v. 45, n. 16, p. 5218–5228, out. 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.07.026>. Acesso em: 02 dez. 2018.

YEDDOU, N.; BENSMALI, A. Equilibrium and kinetic modelling of iron adsorption by eggshells in a batch system: effect of temperature. **Desalination**, [S. l.], v. 206, p. 127–134, fev. 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.04.052>. Acesso em: 02 dez. 2018.

YI, Y.; TU, G.; ZHAO, D.; TSANG, P.E.; FANG, Z. Key role of FeO in the reduction of Cr(VI) by magnetic biochar synthesised using steel pickling waste liquor and sugarcane bagasse. **Journal of Cleaner Production journal**, [S. l.], v. 245, p. 118886, fev. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118886>. Acesso em: 12 nov. 2020.

YUEN, F. K.; HAMEED, B. H. Recent developments in the preparation and regeneration of activated carbons by microwaves. **Advances in Colloid and Interface Science**, [S. l.], v. 149, n. 1–2, p. 19–27, jul. 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.12.005>. Acesso em: 26 abr. 2022.

YUH, S. Ho. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions.

Scientometrics, [S. l.], v. 59, n. 1, p. 171–177, 2004. Disponível em:

<https://link.springer.com/article/10.1023/B:SCIE.0000013305.99473.cf>. Acesso em: 26 nov. 2019.

ZANELLA, O.; BILIBIO, D.; PRIAMO, W. L.; TESSARO, I. C.; FÉRIS, L. A. Electrochemical regeneration of phenol-saturated activated carbon—proposal of a reactor. **Environmental Technology (United Kingdom)**, [S. l.], v. 38, n. 5, p. 549–557, jul. 2017. Disponível em:

<https://doi.org/10.1080/09593330.2016.1202327>. Acesso em: 26 abr. 2022.

ZANELLA, O.; TESSARO, I. C.; FÉRIS, L. A. Desorption- and decomposition-based techniques for the regeneration of activated carbon. **Chemical Engineering and Technology**, [S. l.], v. 37, n. 9, p. 1447–1459, ago. 2014. Disponível em:

<https://doi.org/10.1002/ceat.201300808>. Acesso em: 26 abr. 2022.

ZARRELLI, A.; DELLAGRECA, M.; IESCE, M. R.; LAVORGNA, M.; TEMUSSI, F.; SCHIAVONE, L.; CRISCUOLO, E.; PARRELLA, A.; PREVITERA, L.; ISIDORI, M. Ecotoxicological evaluation of caffeine and its derivatives from a simulated chlorination step. **Science of the Total Environment**, [S. l.], v. 470–471, p. 453–458, fev. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.10.005>. Acesso em: 20 set. 2020.

ZEPP, R. G.; SCHLOTZHAUER, P. F. Comparison of photochemical behavior of various humic substances in water: III. Spectroscopic properties of humic substances. **Chemosphere**, [S. l.], v. 10, n. 5, p. 479–486, 1981. Disponível em:

[https://doi.org/10.1016/0045-6535\(81\)90148-X](https://doi.org/10.1016/0045-6535(81)90148-X). Acesso em: 6 nov. 2022.

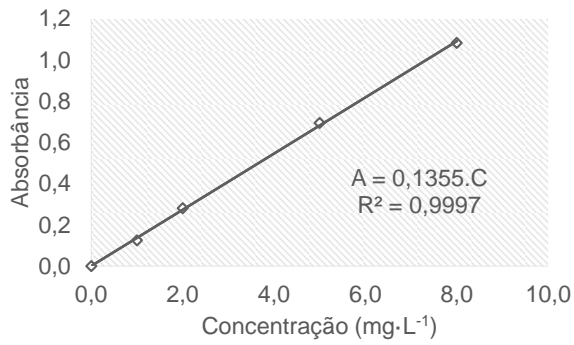
ZHANG, S.; GEDALANGA, P. B.; MAHENDRA, S. Advances in bioremediation of 1,4-dioxane-contaminated waters. **Journal of Environmental Management**, [S. l.], v. 204, p. 765–774, dez. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.05.033>. Acesso em: 20 set. 2020.

ZHANG, Z.; LEI, Y.; LI, D.; ZHAO, J.; WANG, Y.; ZHOU, G.; YAN, C.; HE, Q. Sudden heating of H₃PO₄-loaded coconut shell in CO₂ flow to produce super activated carbon and its application for benzene adsorption. **Renewable Energy**, [S. l.], v. 153, p. 1091–1099, jun. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.02.059>. Acesso em: 20 mar. 2022.

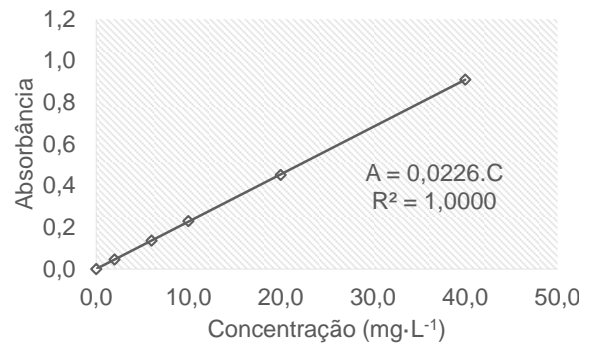
ZHUO, N.; LAN, Y.; YANG, W.; YANG, Z.; LI, X.; ZHOU, X.; LIU, Y.; SHEN, J.; ZHANG, X. Adsorption of three selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) onto MIL-101(Cr)/natural polymer composite beads. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 177, p. 272–280, abr. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.12.041>. Acesso em: 17 mai. 2020.

APÊNDICE A

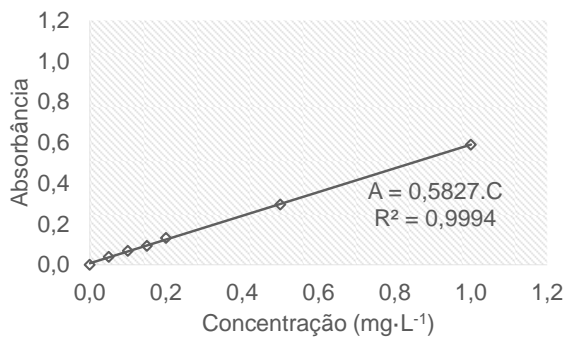
Representação gráfica das curvas padrão de calibração para: (a) azul de metileno; (b) vermelho reativo 120; (c) ânion Cr^{6+} ; (d) cátion NH_4^+ ; (e) ânion PO_4^{3-} e (f) cafeína.



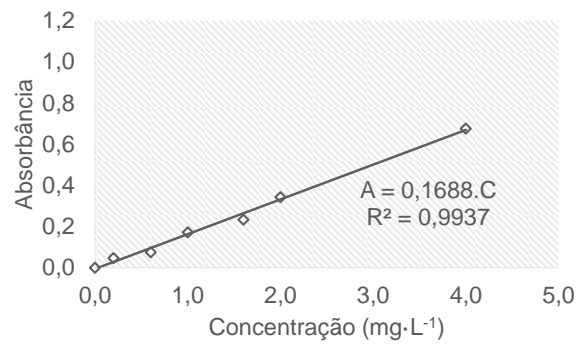
(a)



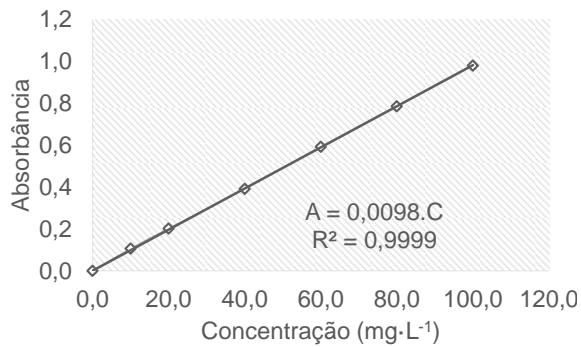
(b)



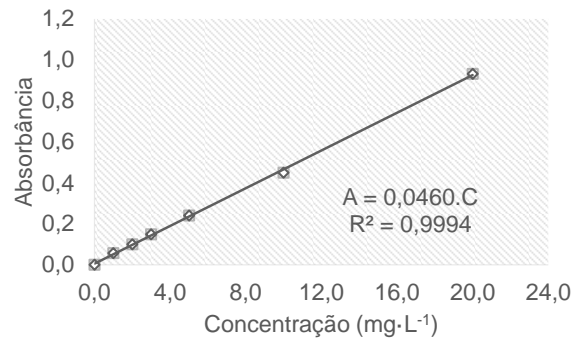
(c)



(d)



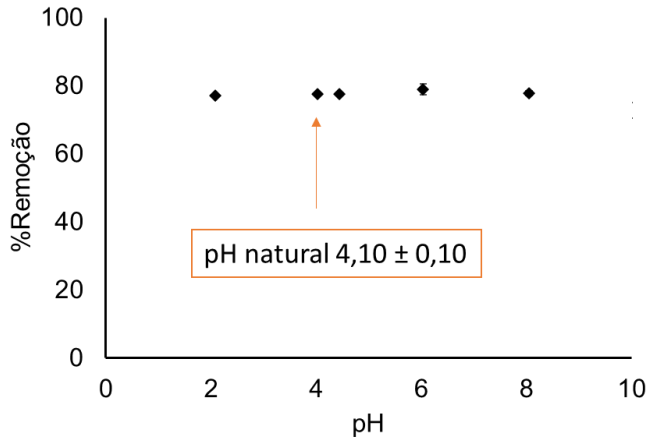
(e)



(f)

APÊNDICE B

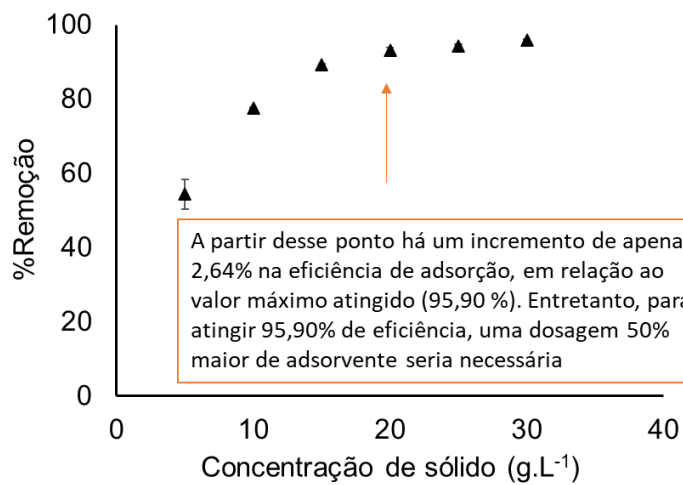
Estudo das condições ótimas de adsorção para as variáveis pH e dosagem de adsorvente.



Condições operacionais:

$C_0 = 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; dosagem: $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; 60 min, 150 rpm, 25°C

Conclusão: $F_{\text{calculado}} (1,51) < F_{\text{crítico}} (5,19)$ e $p (0,326) > \alpha (0,05)$, portanto o efeito do pH não é significativo para a faixa de pH avaliada 2 – 8.



Condições operacionais:

$C_0 = 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; pH: natural; 60 min, 150 rpm, 25°C

Conclusão: $F_{\text{calculado}} (17,42) < F_{\text{crítico}} (9,55)$ e $p (0,02) < \alpha (0,05)$, portanto o efeito da dosagem é significativo para a eficiência de adsorção da cafeína, para as dosagens avaliadas.

APÊNDICE C

O trabalho desenvolvido nesta tese foi divulgado no meio científico através de publicações em revistas científicas e por meio da participação em eventos. O Quadro 5 apresenta a produção bibliográfica alcançada.

Quadro 5 – Relação das produções bibliográficas obtidas a partir deste trabalho.

Ano	Congresso/Revista	Título
2021	Science of the Total Environment	Caffeine removal from aqueous media by adsorption: An overview of adsorbents evolution and the kinetic, equilibrium and thermodynamic studies (https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144229)
2021	23º Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ	Caracterização de resíduo de malte in natura e funcionalizado para aprimoramento de suas propriedades para adsorção
2022	Journal of Environmental Chemical Engineering	Potential applications of brewery spent grain: Critical an overview (https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106951)
2022	International Journal of Environmental Science and Technology	Adsorption of Cr (VI) on lignocellulosic wastes adsorbents: an overview and further perspective (https://doi.org/10.1007/s13762-022-03928-z)
2022	14º Encontro Brasileiro de Adsorção	Evaluation of brewery spent grain as an adsorbent for caffeine and hexavalent chromium from aqueous matrices