



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA



# **Regeneração de carvão ativado saturado com cafeína via ozonização**

*Autor: Eduardo Bortolon*

*Orientador: Liliana Amaral Feris*

*Co-orientador: Keila Guerra Pacheco Nunes*

Porto Alegre, setembro de 2022



Autor: Eduardo Bortolon

# Regeneração de carvão ativado saturado com cafeína via ozonização

*Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à  
COMGRAD/ENQ da Universidade Federal do Rio  
Grande do Sul como parte dos requisitos para a  
obtenção do título de Bacharel em Engenharia  
Química*

Co-orientador: Keila Guerra Pacheco Nunes

Banca Examinadora:

Dra, Jordana Corralo Spada, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Msc, Suyanne Angie Lunelli Bachmann, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Porto Alegre

2022

## AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais por sempre trabalharem por mim, pela ótima educação e valores transmitidos ao longo da vida, sendo exemplos de pessoas a se seguir. Agradeço também por todo apoio, incentivo e compreensão demonstrados durante os anos de graduação.

Agradeço ao meu irmão, por ser o exemplo de estudo e caminho a trilhar na engenharia da UFRGS, e pela ajuda e companhia nos primeiros anos de faculdade.

Agradeço a minha namorada por me acompanhar nos momentos difíceis e felizes.

Agradeço a Keila, minha coorientadora, que teve papel fundamental na realização deste trabalho, estando sempre à disposição e demonstrando intenção de ajudar.

Agradeço a professora Liliana, que foi minha orientadora nesta pesquisa e me deu a oportunidade de realizá-la no LASOP.

Agradeço a Letícia, Júlia e Suyanne do LASOP pelos ensinamentos e companhia na realização dos experimentos.

Por fim, agradeço aos demais familiares, amigos e conhecidos, que de alguma forma estiveram presentes e contribuíram positivamente durante o período de graduação.

## RESUMO

A temática dos contaminantes emergentes vem sendo cada vez mais abordada, devido aos crescentes estudos sobre o assunto, tanto pela detecção desses poluentes em corpos hídricos, quanto pelos impactos que esses podem causar no meio ambiente e na saúde humana. Fármacos e pesticidas são os principais contaminantes emergentes encontrados em diversas matrizes ambientais, juntamente com a cafeína, considerada um indicador de atividade antrópica. A problemática central é que esses compostos não são eficientemente removidos de águas residuais pelos sistemas convencionais de tratamento, sendo necessária a utilização de processos adicionais aos utilizados, como a adsorção com carvão ativado, a qual é capaz de remover eficientemente compostos orgânicos. Entretanto, para que esse processo apresente maior viabilidade econômica e seja mais ambientalmente viável, a regeneração adsorvente com a finalidade de sua reutilização torna-se fundamental. Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo estudar a regeneração por ozonização de carvão ativado saturado com cafeína, realizando ciclos de adsorção-regeneração e avaliando a eficiência desse processo na remoção da cafeína. Comparativamente foram realizados experimentos de regeneração por tempo de contato com água destilada, chamados nesse trabalho de amostra controle. Os experimentos de adsorção foram realizados a partir de solução de cafeína de concentração  $500 \text{ mg. L}^{-1}$ , utilizando 2 g de carvão ativado granular em 200 mL de solução com tempo de contato de 60 min. Depois de filtrado, o carvão foi colocado em um reator de vidro com água destilada para ser regenerado via ozonização. Para isso foi utilizado uma vazão de ozônio de  $2,5 \text{ L min}^{-1}$  durante 30 min. Após a regeneração, o carvão foi filtrado e seco por 24h a  $50^\circ\text{C}$  e foi realizado um novo ciclo de adsorção/regeneração. Ao total foram realizados 4 ciclos de sorção- regeneração com ozonização e amostra controle (água), sendo que as soluções não foram reutilizadas as de um ciclo para o outro. Os resultados obtidos mostraram que tanto a regeneração por ozônio quanto com água foram satisfatórias, atingiu eficiência de até 85% em 3 ciclos. Observa-se que a regeneração com água é economicamente mais viável e pode ser uma solução potencial a ser adotada para reutilização de carvão ativado nas condições estudadas.

**Palavras-chave:** regeneração, ozonização, cafeína, carvão ativado

## ABSTRACT

The issue of emerging contaminants has been increasingly addressed, due to increasing studies on the subject, both for the detection of these pollutants in water bodies, and for the impacts they can cause on the environment. Drugs and pesticides are the main emerging contaminants found in several environmental matrices, along with caffeine, considered an indicator of anthropic activity. The central problem is that these compounds are not efficiently removed from wastewater by conventional treatment systems, requiring the use of additional processes, such as adsorption with activated carbon, which is capable of efficiently removing organic compounds. However, for this process to present greater economic viability and be more environmentally viable, the adsorbent regeneration with the purpose of its reuse becomes fundamental. In this context, the present work aims to study the regeneration by ozonation of activated carbon saturated with caffeine, performing adsorption-regeneration cycles and evaluating the efficiency of this process in removing caffeine. Comparatively, regeneration experiments were carried out by contact time with distilled water, called control sample in this work. The adsorption experiments were carried out using a 500 mg L<sup>-1</sup> concentration of caffeine solution using 2 g of granular activated carbon in 200 mL of solution with a contact time of 60 min. After being filtered, the charcoal was placed in a glass reactor with distilled water to be regenerated via ozonation. For this, an ozone flow rate of 2.5 L min<sup>-1</sup> was used for 30 min. After regeneration, the carbon was filtered and dried for 24 h at 50°C and a new adsorption/regeneration cycle was performed. In total, 4 sorption-regeneration cycles were performed with ozonation and control sample (water), and the solutions were not reused from one cycle to the other. The results obtained showed that both ozone and water regeneration were satisfactory, reaching efficiency of up to 85% in 3 cycles. It is observed that regeneration with water is economically more viable and can be a potential solution to be adopted for the reuse of activated carbon under the conditions studied.

**Keywords:** *regeneration, ozonation, caffeine, activated carbon*

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura planar da cafeína.....	14
Figura 2: Representação do fenômeno da adsorção.....	17
Figura 3: Representação do ciclo de adsorção e regeneração do carvão ativado e sua possível destinação.....	20
Figura 4: Métodos de regeneração de adsorvente.....	21
Figura 5: Mecanismos de degradação na ozonização .....	24
Figura 6: Foto do processo de adsorção em Agitador Wagner .....	29
Figura 7: Frasco borbulhador .....	30
Figura 8: Eficiência de remoção dos ensaios de adsorção.....	33
Figura 9: Isoterma de adsorção da cafeína com CAG .....	34
Figura 10: Representação comparativa entre a eficiência de remoção da adsorção e a eficiência de regeneração. a) Regeneração via ozonização; b) Regeneração amostra de controle.....	35
Figura 11: Comparação entre as eficiências de regeneração da ozonização e amostra controle (água).....	37
Figura 12: Comparação entre as concentrações residuais após a regeneração.....	38
Figura 13: Comparação de área superficial do CAG em diferentes etapas do processo.....	38

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Características da adsorção física e química.....	18
<b>Tabela 2:</b> Diferentes métodos de geração de ozônio.....	23

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ETE – Estação de tratamento de esgoto

ETA- Estação de tratamento de água

CAG – Carvão ativado granular

ER – Eficiência de Regeneração

BET- Ensaio de área superficial

BJH – Ensaio de volume e distribuição dos poros

## SUMÁRIO

1	Introdução	9
2	Revisão Bibliográfica	11
2.1	Contaminantes Emergentes	11
2.2	Fármacos	12
2.3	Cafeína	14
2.4	Legislação	16
2.5	Tratamento terciário	16
2.5.1	Adsorção	16
2.5.2	Carvão ativado	18
2.5.3	Adsorção em batelada	19
2.6	Regeneração do carvão ativado	19
2.6.1	Regeneração por processos de oxidação avançada	22
2.6.2	Regeneração por Ozonização	23
3	Materiais e Métodos	27
3.1	Materiais e equipamentos	27
3.2	Condições operacionais de adsorção	27
3.3	Determinação da condição de saturação da solução do sólido	27
3.4	Ensaio de adsorção do ciclo adsorção-regeneração	28
3.4.1	Determinação das concentrações de cafeína	29
3.4.2	Cálculo de eficiência de remoção de cafeína	29
3.5	Ensaio de Regeneração via Ozonização	30
3.5.1	Amostra controle de Regeneração com agitação em água	30
3.5.2	Cálculo de eficiência de Regeneração	31
3.6	Análise BET	31
4	Resultados e Discussão	32
4.1	Etapa de adsorção	32
4.1.1	Determinação da condição de saturação do carvão ativado	33
4.2	Regeneração do sólido adsorvente	34
4.2.1	Regeneração com Ozônio	35
4.2.2	Análise Comparativa das regenerações com ozônio e amostra controle	36
4.2.3	Avaliação da área superficial do sólido durante os ciclos de adsorção-regeneração	38
5	Conclusões e Trabalhos Futuros	40
	REFERÊNCIAS	41

## 1 Introdução

Todo crescimento e evolução de uma sociedade tem seus resultados colaterais, como no estudo e desenvolvimento de remédios para a manutenção da saúde humana, quanto no maior uso de pesticidas na agricultura para suprir a demanda mundial de alimentos. Tantos exemplos são possíveis citar, porém, eles têm algo em comum, que é a geração e lançamento de novos compostos na natureza. No grupo desses resultados colaterais encontra-se a presença de contaminantes emergentes nos corpos hídricos.

Os contaminantes emergentes são compostos que apresentam um risco potencial para a saúde humana ou para o meio ambiente com poucas normas ou legislação estabelecidos relacionados ao controle desses compostos. Diversas substâncias têm sido consideradas contaminantes emergentes, tais como: fármacos, hormônios, pesticidas, drogas ilícitas e lícitas (por exemplo a cafeína), entre outros.

Esses compostos estão presentes diariamente na sociedade moderna, principalmente por meio de efluentes domésticos (urina e fezes), industriais, hospitalares e aqueles provenientes das atividades agrícola e pecuária. Os potenciais efeitos nocivos ao homem e ao meio ambiente geraram atenção e alerta de acompanhamento desses componentes.

O grande desafio envolvido é que as estações convencionais de tratamento de águas e efluentes não dispõem de processos capazes de proporcionar a remoção completa dessa nova categoria de poluentes. Normalmente as estações de tratamento utilizam técnicas de processos primários e secundários de tratamento, sem introdução de processos avançados ou de polimento final (MAILLER et al., 2015) .

Por esse motivo, outras formas de tratamento de águas e efluentes vêm sendo estudadas. Uma delas é a adsorção por meio de adsorventes como o carvão ativado, que obtém uma alta eficiência de remoção devido à grande área superficial do sólido, tornando capaz de remover os poluentes presentes em solução com facilidade de operação, resultando em um método viável de tratamento (PORTINHO et al., 2017). Apesar das vantagens, é importante observar que o sólido adsorvente utilizado deve ter um destino correto após seu uso, pois consiste em resíduo sólido gerado. Nesse contexto, a reutilização via regeneração pode ser uma alternativa viável para minimizar este impacto.

Durante o processo de adsorção, o poluente gradativamente ocupa os sítios ativos do carvão ativado até a saturação. Nesse estágio o sólido pode ser descartado e substituído por um novo ou passar por um processo de regeneração e garantir o seu reuso. Um processo eficiente de regeneração do carvão ativado é necessário para recuperar o máximo da capacidade de adsorção do sólido sem o degradar e manter uma eficiência e custo do processo desejável.

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi estudar a regeneração do carvão ativado saturado com cafeína via ozonização. Foi utilizado uma amostra controle, regeneração com água, para comparativo. A eficiência de regeneração foi investigada através de ciclos de adsorção-regeneração. A cafeína foi escolhida por ser um composto conhecido como indicador da presença de fármacos no meio ambiente. O carvão ativado foi escolhido para estudo por ser o adsorvente mais amplamente utilizado na indústria.

## 2 Revisão Bibliográfica

Neste capítulo são apresentados os conceitos e definições relacionados ao tema do trabalho para uma melhor compreensão do texto. Primeiramente será abordado o cenário dos contaminantes emergentes nos recursos hídricos, sua problemática, seus componentes, legislação, e a remoção com foco na adsorção. Após, será abordado o assunto de regeneração, com foco na ozonização, objetivo principal desse estudo.

### 2.1 Contaminantes Emergentes

Os contaminantes emergentes são compostos que apresentam um risco potencial para a saúde humana e para o meio ambiente, com poucas normas ou legislações estabelecidas, relacionados ao controle desses compostos. Diversas substâncias têm sido consideradas contaminantes emergentes, tais como: fármacos; hormônios; pesticidas; drogas ilícitas e lícitas (por exemplo a cafeína); compostos usados em produtos de higiene pessoal; alquilfenóis e seus derivados; sucralose e outros adoçantes artificiais; subprodutos provenientes de processos de desinfecção de águas; perfluorados; siloxanos; benzotriazóis; ácidos naftênicos; percloratos; dioxinas; nanomateriais; líquidos iônicos e microplásticos (MARASCO JÚNIOR et al., 2019). Além desses, alguns microorganismos e toxinas de algas também são considerados contaminantes emergentes (RICHARDSON E KIMURA, 2016).

Atualmente, esses compostos estão presentes diariamente na sociedade moderna, principalmente por meio de efluentes domésticos, industriais, hospitalares e aqueles provenientes das atividades agrícola e pecuária; seus potenciais efeitos nocivos ao homem e ao meio ambiente geraram atenção e alerta de acompanhamento. Geissen et al., (2015) identificaram cerca de 700 substâncias no ambiente aquático europeu, essas substâncias geralmente são encontradas em níveis de concentração que variam de  $\mu\text{g L}^{-1}$  para  $\text{ng L}^{-1}$ . Mesmo nesses níveis de concentração, esses compostos podem causar efeitos indesejáveis e riscos à saúde humana e a fauna e flora (BAI et al., 2018).

Devido à importância do tema em relação ao meio ambiente e em âmbito de saúde pública, o estudo desses compostos teve um crescimento relevante a partir do começo deste século; no Brasil iniciaram-se as pesquisas em 1995 com os trabalhos de Lanchote e colaboradores (2000) determinando pesticidas da classe das triazinas no Córrego Espreado

na região de Ribeirão Preto (SP)(LANCHOTE et al., 2000) e Stumpf e colaboradores (1997) ao estudarem a presença de 60 pesticidas na Lagoa de Juturnaíba, na região dos Grandes Lagos no Rio de Janeiro, e de sub produtos de processos de desinfecção de águas na água distribuída à população oriunda da mesma lagoa (STUMPF et al., 1997). No ano seguinte, Stumpf e colaboradores (1999) também estudaram a remoção de fármacos e hormônios em Estações de Tratamento de Esgoto (ETE) e a presença em águas superficiais da bacia do rio Paraíba do Sul no Estado do Rio de Janeiro (STUMPF et al., 1999; TERNES et al., 1999). Desde então, diversos outros grupos de pesquisa começaram a estudar a presença de contaminantes emergentes nas diferentes matrizes aquáticas (esgoto, águas superficiais e subterrâneas, águas tratada e envasada para consumo humano) do Brasil (MONTAGNER et al., 2017).

## 2.2 Fármacos

Fármaco, de acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária – Anvisa, é a principal substância da formulação do medicamento, responsável pelo efeito terapêutico. São os fármacos que dão origem aos medicamentos, sendo o princípio ativo da forma terapêutica, podendo ter quatro origens: natural, animal, vegetal e artificial. Normalmente, são capazes de atuar no organismo-alvo em concentrações extremamente baixas (RIVERA-UTRILLA et al., 2013).

Os fármacos estão entre os principais contaminantes emergentes encontrados em recursos hídricos no mundo, mais de 600 tipos de substâncias farmacêuticas foram identificadas (LEUNG et al., 2013; KUSTER E ADLER, [s.d.], 2014), e são caracterizados como persistentes e biologicamente ativos.

A inserção dos compostos farmacêuticos aos recursos hídricos podem acontecer de diferentes fontes: da agricultura, através dos medicamentos veterinários, pelos aditivos alimentícios na pecuária e por propagação de estrume em fertilizantes terrestres que podem percolar para córregos e rios; por descarte de medicamentos não consumidos e pela excreção dos medicamentos ou metabólitos que não são absorvidos pelo corpo humano; e da atividade industrial, pelos resíduos da fabricação, e principalmente pelo descarte de efluentes provenientes de hospitais e indústrias farmacêuticas que possuem cerca de 150 vezes mais concentração de fármacos do que efluentes domiciliares (BUENO et al., 2012).

Por apresentarem características lipofílicas, serem moléculas complexas e biologicamente ativas, os fármacos possuem baixa biodegradabilidade, propriedade que dificulta a sua remoção em sistemas convencionais de tratamento de efluentes, levando a permanência ao longo da distribuição hídrica (FENT et al., 2006). Por consequência, os fármacos são detectados em uma vasta variedade de amostras de águas, incluindo esgotos, águas superficiais e subterrâneas. A principal via identificada para a contaminação das águas superficiais foi o despejo do esgoto municipal não tratado e tratado de forma incorreta (HERNANDO et al., 2006).

Na Grécia, Kosma et al. (2014) pesquisaram a presença de 18 produtos farmacêuticos e de cuidado pessoal em ETAs. Todos eles foram identificados em concentrações de até 96,65  $\mu\text{g L}^{-1}$ , os componentes encontrados em maior proporção foram: cafeína, paracetamol, ibuprofeno e diclofenaco.

Loos et al. (2010) realizaram o primeiro reconhecimento europeu da ocorrência de poluentes orgânicos polares nas águas subterrâneas europeias. No total, 164 amostras individuais de águas subterrâneas de 23 países europeus foram coletadas e analisadas para 59 compostos orgânicos selecionados, incluindo produtos farmacêuticos, antibióticos, pesticidas (e seus produtos de transformação), ácidos perfluorados (PFAs), benzotriazoles, hormônios, alquilfenólicos (desreguladores endócrinos), cafeína, Dietiltoluamida (DEET) e Triclosan. Os compostos mais relevantes em termos de frequência de detecção e concentrações máximas detectadas foram DEET (84%; 454  $\text{ng L}^{-1}$ ), cafeína (83%; 189  $\text{ng L}^{-1}$ ), PFOA (66%; 39  $\text{ng L}^{-1}$ ) entre tantos outros.

Santos et al. (2009) analisaram ao longo de um ano a presença de seis fármacos no afluente e efluente de quatro estações de tratamento de água na Espanha, de sessenta e três amostras a cafeína foi encontrada em todas elas, apresentando concentração média de 6,17 e 2,02  $\mu\text{g L}^{-1}$  no afluente e efluente, respectivamente. Um estudo realizado por LOOS et al., (2009) foi a análise de rios europeus de vinte e sete países; foi identificado a presença de trinta e cinco compostos selecionados, em 95% das amostras a cafeína foi encontrada, com uma

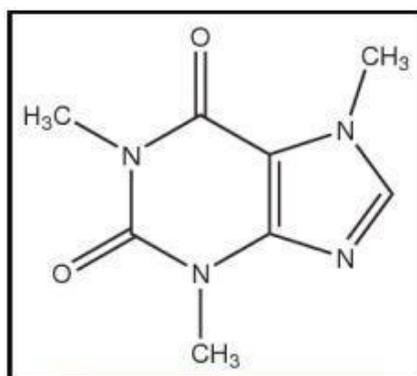
concentração média de  $963 \text{ ng L}^{-1}$  e os maiores valores encontrados entre todos os compostos analisados com valor máximo de  $39.813 \text{ ng L}^{-1}$ .

No estudo da presença de fármacos em matrizes aquosas, nota-se uma presença significativa da cafeína, evidenciada nos trabalhos mencionados. Este composto encontra-se em praticamente todas as amostras estudadas, devido a sua grande utilização como adjuvante em combinações analgésicas de medicamentos, em remédios para gripe e analgésicos, além de anorexígenos, estimulantes e cosméticos com absorção transdérmica (OESTRICH-JANSEN, 2016).

### 2.3 Cafeína

A cafeína ou 1,3,7-trimetilxantina, com fórmula molecular correspondente a  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$ , como pode ser visto na Figura 1, é um alcaloide do grupo xantina naturalmente encontrado no meio ambiente. Caracteriza-se por ser estável quimicamente, solúvel em água e pouco volátil.

Figura 1: Estrutura planar da cafeína



Fonte: Licon et al., (2018)]

A cafeína está presente no café, chás, guaraná, mate, chocolates, refrigerantes, em mais de 60 espécies de plantas, em uma grande variedade de alimentos consumidos em todo o mundo e é utilizada em vários fármacos como auxiliar do princípio ativo, em especial em estimulantes, gripais, analgésicos e anorexígenos. A cafeína é classificada como uma droga, atua como um estimulante do nosso sistema nervoso central, responsável por uma série de efeitos benéficos no organismo sendo os principais reduzir a fadiga e aumentar o estado de alerta. Estima-se que o consumo de cafeína diário por pessoa é em torno de 200 mg, e um

consumo seguro da substância fica em torno de 400 mg por dia (OESTREICH-JANSEN, 2016). A metabolização da cafeína no corpo humano é realizada de forma rápida, no entanto, o residual é excretado, correspondendo em um fator relevante na contaminação de águas residuais.

A cafeína é somente parcialmente removida das ETAs e ETEs, pois ela resiste aos tratamentos convencionais utilizados (ÁLVAREZ-TORRELLAS., 2017). Montagner et al. (2014) analisaram durante o período de 16 meses, no Estado de São Paulo diferentes corpos d'água e em 97% das amostras colhidas a cafeína se mostrou presente. Senta et al. (2015) determinaram a cafeína em concentrações de 17,6 a 67,6  $\mu\text{g L}^{-1}$  em 13 ETAs localizadas na Itália. Cruz et al. (2016) demonstraram que, a longo prazo, a exposição a concentrações de cafeína na ordem de  $\mu\text{g L}^{-1}$  induzem estresse oxidativo em moluscos de *Ruditapes filipinarum*.

Como consequência de todos os pontos citados acima, a cafeína é encontrada em diversas matrizes ambientais, sendo considerada como um marcador de atividade antrópica e vem substituindo outros marcadores biológicos de esgoto como, a *Escherichia coli* (CANELA et al., 2014). Um estudo realizado por Montagner et al. (2014) correlacionou a concentração de cafeína com o potencial estrogênico de amostras de águas superficiais, pois é oriunda do esgoto doméstico, o qual apresenta uma série de outros compostos que podem causar alterações no sistema endócrino, não sendo a cafeína um interferente endócrino.

Por esses motivos outras formas de tratamento de águas e efluentes vem sendo bastante estudados. Um deles, é a adsorção por meio de adsorventes como o carvão ativado, que obtém uma alta eficiência de remoção, possuem um baixo custo, facilidade de operação, sem geração de compostos tóxicos e biodegradabilidade do material aplicado, resultando em um método viável de tratamento (PORTINHO et al., 2017). Devido a esses pontos, foi escolhido o uso do carvão ativado granular juntamente com a cafeína para o estudo da adsorção seguida de regeneração no presente trabalho.

## 2.4 Legislação

Em 2021, foi lançada a Portaria Nº 888 que é um ato administrativo normativo editado pelo Ministério da Saúde (MS) que fornece as instruções sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, redefiniu alguns critérios de potabilidade de em torno de 80 compostos. Esta portaria adicionou algumas dezenas de novos pesticidas e contaminantes no seu controle.

Entre os milhares contaminantes emergentes, somente cerca de 50 pesticidas estão considerados na Portaria GM/MS Nº 888 e/ou nas Resoluções CONAMA 357/2005 e 396/2008, que tratam da qualidade das águas superficiais e subterrâneas, respectivamente. No Brasil, consta em torno de 380 autorizados, representando por volta de 14% do total. Assim, se mostra que a legislação brasileira é deficitária em seus critérios de qualidade e avaliação do risco no impacto dos ecossistemas e na saúde humana. No entanto, vem melhorando a legislação específica de controle como visto na nova Portaria Nº 888.

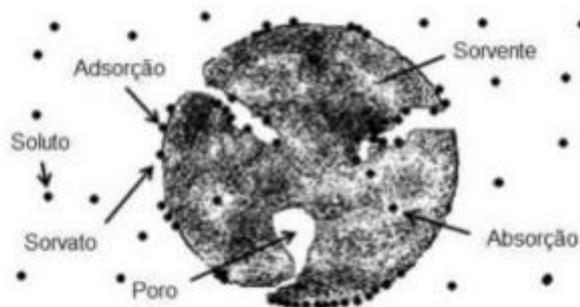
## 2.5 Tratamento terciário

Visto que os tratamentos convencionais utilizados não são capazes de retirar uma parcela importante dos poluentes específicos, o estudo e aplicação de outros processos de tratamento de água e efluentes é essencial, esses, são chamados de tratamentos terciários, que consistem em métodos físico-químicos ou biológicos para remoção de poluentes que não foram retirados pelos outros processos mais comuns. Um dos processos terciários, é a adsorção, que será abordada neste trabalho.

### 2.5.1 Adsorção

A adsorção é uma operação de transferência de massa, em que um ou mais componentes existentes em fluidos líquidos ou gasosos se concentram em uma superfície ou interface de um sólido, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos. A espécie que se acumula na interface do material é denominada de adsorvato, e o sólido no qual o adsorvato se acumula chama-se adsorvente. A Figura 2 mostra a representação do fenômeno da adsorção.

Figura 2: Representação do fenômeno da adsorção



Fonte: Adaptado de Montanher (2007).

O processo de adsorção depende tanto das propriedades físicas e químicas do material adsorvente como das propriedades dos componentes adsorvidos. As propriedades físicas dos adsorventes dependem principalmente do tamanho dos poros e da área superficial específica. As propriedades químicas são dependentes da natureza dos grupos presentes na superfície do adsorvente. Já as características mais significativas do adsorvato são a polaridade, tamanho molecular e as propriedades ácidas ou básicas. Todas essas características podem influenciar significativamente no processo de adsorção (COELHO e DO ROZÁRIO, 2019).

A adsorção pode ser classificada quanto a sua intensidade em dois tipos: adsorção física ou fisisorção e adsorção química ou quimissorção. A adsorção física envolve uma interação relativamente fraca, não específica, rápida e de caráter reversível, que pode ser atribuída às forças de van der Waals, que são similares às forças de coesão molecular (FOUST et al., 1982); como não ocorre formação ou quebra de ligações, a natureza química do adsorvato não é alterada. Diferentemente, a quimissorção apresenta ligações químicas bem mais fortes do que a fisisorção, por se tratar de novas ligações entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente. Na adsorção química nem todas as moléculas presentes no fluido podem ser adsorvidas quimicamente, somente aquelas capazes de se ligar ao sítio ativo, ao passo que só pode ocorrer nos sítios ativos, dita, portanto, localizada e altamente específica. Na Tabela 1 é resumido algumas características da adsorção física e química.

**Tabela 1:** Características da adsorção física e química.

<b>Fisissorção</b>	<b>Quimissorção</b>
Forças Van der Waals	Forças eletroestáticas
Calor de adsorção: 2 - 6 kcal mol <sup>-1</sup>	Calor de adsorção: 10 - 200 kcal mol <sup>-1</sup>
Não específica	Específica e seletiva
Formação de mono ou multicamadas	Apenas a formação de monocamada
Rápida, não-ativada e reversível	Ativada, pode ser lenta e irreversível
Adsorvente quase não é afetado	Adsorvente altamente modificado na superfície
Ocorre apenas em baixas temperaturas	Ocorre em uma ampla faixa de temperatura
Não ocorre dissociação	Pode ocorrer dissociação

*Fonte:* Adaptado de RUTHVEN (1984)

A eficácia de adsorção do adsorvente está diretamente relacionada à área superficial disponível do sólido, ou seja, quanto maior for a superfície de contato maior será a quantidade de sítios ativos disponíveis no sólido, assim, proporcionando que uma adsorção mais efetiva aconteça. Outras características do sólido que também influenciam são a estrutura dos poros, o tamanho das partículas, a distribuição granulométrica e sua carga superficial (FRANCO et al., 2018). Desse modo, os adsorventes devem possuir características apropriadas para serem utilizados no processo de adsorção, sendo, as mais significativas: alta seletividade, alta área superficial, capacidade de regeneração, vida útil e baixo custo. Resíduos industriais, carvão ativado, sílica gel e nanopartículas carregadas são os adsorventes mais utilizados. O carvão ativado granular (CAG) é bem difundido e recomendado devido a sua elevada área superficial específica e baixo custo, considerado uma das melhores tecnologias disponíveis de adsorção (DÁVILA, 2016; ÁLVAREZ-TORRELLAS et al., 2017).

### 2.5.2 Carvão ativado

O material adsorvente usado para o trabalho foi o carvão ativado, pois, detém uma grande área superficial específica, entre 500 - 1500 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, a aplicação é muito ampla em vários processos de tratamentos de águas devido ao baixo custo e eficácia, é evidenciado a eficiência em vários trabalhos acadêmicos (FRANÇOIS et al., 2016; MAILLER et al., 2015), e é um dos principais materiais adsorventes utilizados nos processos de adsorção.

Os dois tipos mais usados são o carvão ativado em pó (CAP), com tamanhos de partícula < 40  $\mu\text{m}$ , e o carvão ativado granular (CAG), com tamanhos de partícula entre 0,5 a 4 mm. A diferença entre eles é o tamanho das partículas, logo, são empregados em diferentes técnicas de adsorção, o CAP é utilizado principalmente em reatores de lama, ao passo que o CAG é aplicado em reatores de leito fixo. Neste trabalho é utilizado o CAG.

### 2.5.3 Adsorção em batelada

A adsorção em batelada é o processo mais estudado da adsorção, a partir desses experimentos são obtidas informações relevantes sobre desempenho do processo em determinadas condições experimentais, que são fundamentais para descrever os mecanismos de adsorção. Pode-se estudar a interferência que suas variáveis provocam no processo de adsorção, sendo geralmente estudados o pH, a concentração de sólido adsorvente, o tempo de contato e a temperatura (NASCIMENTO, 2020).

Um fator muito importante é a capacidade total de adsorção, usualmente expressa em mg de soluto por grama de adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ ) como na Equação 2.1.

$$q_e = (C_i - C_f) \cdot V/m \quad (2.1)$$

onde  $q_e$  é a quantidade total adsorvida (em  $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_i$  é a concentração inicial do soluto (em  $\text{mg L}^{-1}$ ),  $C_f$  é a concentração final do composto (em  $\text{mg L}^{-1}$ ),  $m$  é a massa de adsorvente (em g) e  $V$  é o volume da solução (em L).

## 2.6 Regeneração do carvão ativado

Durante o processo de adsorção, os sítios ativos do sólido adsorvente são ocupados pelo adsorvato, fazendo com que a cada ciclo que o sólido é utilizado mais sítios sejam ocupados, isso ocasiona, a cada vez, uma menor eficiência do processo, até alcançar o estágio do saturamento do sólido, ou seja, o sólido não possui mais capacidade de adsorver e três caminhos devem ser seguidos: a incineração do sólido, a sua disposição em aterros sanitários ou a sua regeneração, sendo que os dois primeiros são a substituição do sólido saturado por uma nova massa de adsorvente.

A Figura 3 apresenta um esquema do ciclo adsorção/regeneração do carvão ativado com os dois mecanismos de regeneração: dessorção e decomposição.

Figura 3: Representação do ciclo de adsorção e regeneração do carvão ativado e sua possível destinação



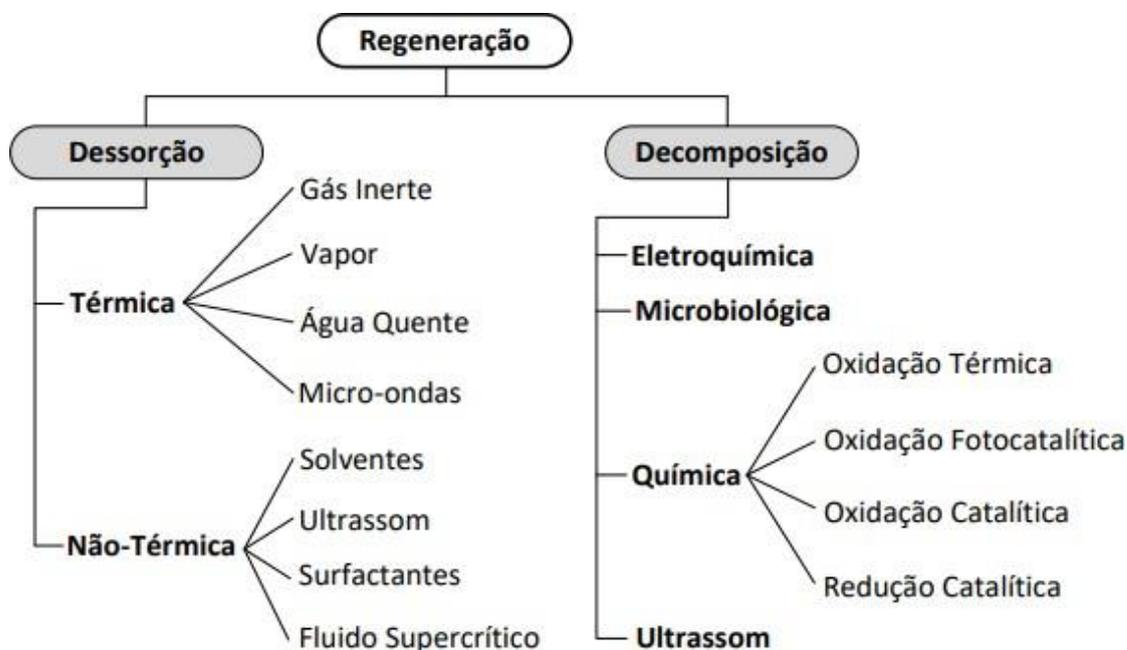
Fonte: Adaptado de Zanella (2014)

O objetivo do processo de regeneração é fazer com que a capacidade de adsorção do sólido seja recuperada para sua posterior reutilização, permitindo a realização de um número finito de ciclos de adsorção-regeneração sem causar danos na superfície do adsorvente e perda de massa, como mostrado na Figura 3.

Para que seja utilizado o método de regeneração é preciso que ele seja eficiente e barato para que o processo se torne economicamente viável e menos poluente ao meio ambiente quando comparado ao descarte do carvão ativado saturado de poluente.

Os benefícios ambientais e as vantagens econômicas da regeneração abrangem a diminuição dos impactos e custos de descarte do material saturado em aterros e dos gastos com novos sólidos para os processos de adsorção. O carvão ativado pode ser regenerado por uma série de métodos diferentes, esses processos de regeneração podem ser realizados através de duas rotas distintas: por dessorção e por degradação, como mostra a Figura 4.

Figura 4: Métodos de regeneração de adsorvente



Fonte: Adaptado de Zanella (2014)

Na regeneração por dessorção o objetivo é apenas a transferência dos compostos adsorvidos, a adsorção é reversível, ou seja, o adsorvato acumulado no sólido pode ser dessorvido, liberando os sítios do carvão. Este método tem como vantagem a facilidade e rapidez do processo, a alta eficiência de regeneração do CA e a possível recuperação de compostos de interesse. No entanto, essa técnica somente retira o poluente do sólido e não elimina, por isso, necessita de cautela se os compostos forem perigosos, para não gerar passivos ambientais.

A regeneração por decomposição, como seu nome sugere, envolve reações de decomposição possibilitando a mineralização do poluente ou degradando em substâncias menos tóxicas, recuperando a superfície do CA. Neste processo de regeneração, o ideal é mineralizar por completo o contaminante e regenerar o sólido sem alteração de superfície do adsorvente.

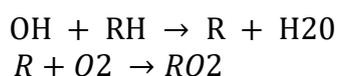
### 2.6.1 Regeneração por processos de oxidação avançada

Dentre os métodos de regeneração, os processos oxidativos avançados (POAs) são uma alternativa interessante para a regeneração do carvão ativado, com baixo custo energético, tecnologia mais limpa, com a capacidade de mineralizar o contaminante, podendo ser operado *in situ* e em condições ambientes.

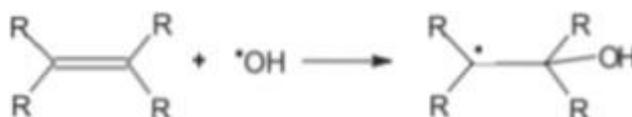
São processos que se baseiam na geração de radicais livres, principalmente o radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), que possui alto poder oxidante (2,8 V), é altamente reativo capaz de promover a degradação e mineralização dos compostos presentes na solução. A mineralização de compostos orgânicos resulta na total eliminação do poluente formando compostos inócuos como dióxido de carbono e água, ao contrário da degradação, que pode transformar um composto, de característica complexa, para outro mais simples e de fácil tratamento. Geralmente o radical ( $\bullet\text{OH}$ ) é formado através de reações que resultam da combinação de: agentes oxidantes como ozônio ( $\text{O}_3$ ), peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) com uma fonte de radiação que pode ser ultravioleta (UV), visível (Vis) ou ultrassônicas (US), e catalisadores como íons metálicos ou semicondutores.

O radical ( $\bullet\text{OH}$ ) reage com os compostos orgânicos de forma rápida e indiferenciada por três formas:

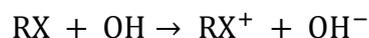
- Abstração de átomo de hidrogênio:



- Adição eletrofílica:



- Transferência eletrofílica:



Cabrera-Codony et al. (2015) realizaram um estudo de regeneração de carvão ativado saturado de octametilciclotetrassiloxano (D4) do biogás utilizando tanto  $\text{O}_3$  quanto  $\text{H}_2\text{O}_2$ . O carvão ativado recuperou 40% da capacidade de adsorção original quando regenerado com

O<sub>3</sub>, enquanto, pela oxidação com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a eficiência de regeneração alcançada foi de 45%.

### 2.6.2 Regeneração por Ozonização

O ozônio (O<sub>3</sub>) é um gás incolor à temperatura ambiente, oriundo de uma modificação alotrópica do O<sub>2</sub>, altamente reativo, forte oxidante e com odor pungente característico. Desde o final do século XIX, a potencialidade do ozônio no tratamento de efluentes tem sido explorada para diversas finalidades como: controle bacteriano, oxidação de matéria orgânica natural, remoção de cor, odor e cátions metálicos, auxiliar nos processos de coagulação e floculação, redução da geração de lodos, controle de compostos recalcitrantes, substituição do cloro na desinfecção da água.

O ozônio é um gás instável, sob as condições normais de tratamento, devendo ser gerado “*in situ*” para uso imediato. Existem diferentes maneiras de gerá-lo a partir do ar atmosférico, gás oxigênio ou água ultrapura. Na Tabela 2 são apresentados os diferentes métodos de geração de ozônio.

**Tabela 2:** Diferentes métodos de geração de ozônio

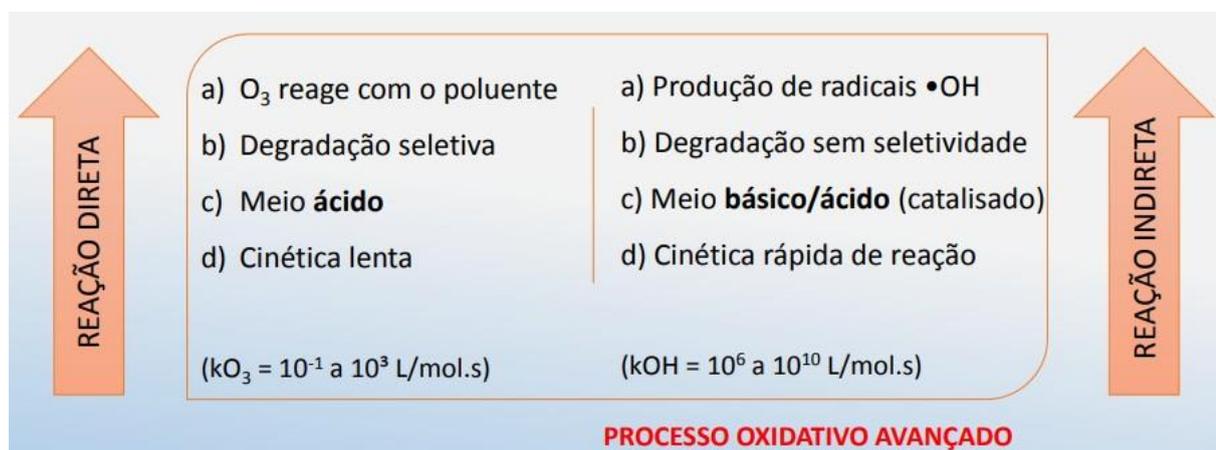
Método de geração	Princípio	Fonte
Elétrico	Descarga elétrica	Ar e O <sub>2</sub>
Eletroquímico	Eletrólise	Água
Fotoquímico	Irradiação	Ar e água
Radiação química	Aplicação de raios X ou $\gamma$	Água
Térmico	Ionização de arco de luz	Água

Fonte: [Autor]

A ozonização apresenta dois mecanismos de degradação, um deles é via reação direta em meio ácido onde o O<sub>3</sub> é o principal oxidante. Esse é o mecanismo menos estudado devido à cinética lenta e degradação seletiva, não alcançando a mineralização total da matéria em alguns casos. Já a reação indireta, ocorre em meio básico/ácido, onde o radical ( $\bullet$ OH) predomina e apresenta cinética rápida de reação. A reação indireta é mais versátil e costuma

ser a forma mais empregada, principalmente por ser eficiente devido às reações em cadeia, que são capazes de degradar moléculas complexas e promoverem a completa oxidação dos compostos orgânicos. Na Figura 5 é exibido algumas características dos dois mecanismos.

Figura 5: Mecanismos de degradação na ozonização



Fonte: Adaptado de ROSADO, (2014)

O ozônio possui uma ampla aplicação como desinfetante, conservante e agente de branqueamento, em indústrias têxteis e alimentícias (VARGA E SZIGETI, 2016). Os primeiros usos do ozônio em processos de desinfecção eram quase que exclusivamente destinados ao tratamento de águas e esgotos (MAHMOUD e FREIRE, 2007). Nas estações de tratamento o ozônio vem sendo amplamente empregado na etapa de desinfecção, pois suas características permitem eliminar os resquícios de matéria orgânica e patógenos, com uma eficiência maior do que o cloro. Além disso, o ozônio não deixa residual (concentração de O<sub>3</sub>, em mg L<sup>-1</sup>) na água e com isso, não há formação de componentes tóxicos para o ser humano, como é o caso da formação de subprodutos a partir do cloro (halometanos e organoclorados).

Guillossou et al., (2020) estudaram a remoção de 28 micropoluentes orgânicos e foi constatado que a remoção média foi de em torno de 80% com o processo de ozonização. No estudo de Mathon et al. (2021), os micropoluentes dos grupos de baixa e média oxidação foram eliminados pela via indireta, em 96% e 84%, respectivamente. Em contraste, os micropoluentes do grupo altamente oxidável foram eliminados pela via direta, em 98%, pelo processo de ozonização.

Além da principal utilização do ozônio que é em tratamentos de desinfecção, o ozônio vem sendo estudado em processos de regeneração de carvão ativado, o qual é o foco do presente trabalho. Abaixo serão apresentados alguns dos principais trabalhos referentes a ozonização como regenerador de CAG.

He et al. (2017) investigaram o potencial de CAG regenerado com ozônio para o controle de trihalometano. Neste estudo, CAG e CAG modificado (ou seja, Ag-CAG e  $\text{TiO}_2$ -CAG) foram utilizados para tratar água de torneira clorada contendo  $\text{CHCl}_3$  (15-21  $\text{g L}^{-1}$ ),  $\text{CHBrCl}_2$  (13-16  $\text{g L}^{-1}$ ),  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$  (13-14  $\text{g L}^{-1}$ ) e  $\text{CHBr}_3$  (3  $\text{g L}^{-1}$ ). Os CAG foram regenerados usando regeneração térmica e via ozonização. A eficiência de regeneração de CAG foi avaliada através das propriedades adsorptivas (carbono orgânico dissolvido (COD), absorvância de UV a 254 nm e THMs) e físicas (área de superfície específica e volume de poros). Em relação ao COD, a regeneração térmica resultou em um breve período de adsorção adicional de COD, enquanto a regeneração de ozônio foi ineficaz, independentemente do tipo de CAG. A adsorção de THM foi restaurada por qualquer método. Os resultados desse estudo ilustraram que a regeneração do ozônio pode ser uma alternativa viável *in situ* para a adsorção de THMs durante tratamento localizado em sistemas de distribuição de água potável.

Álvarez et al. (2004) estudaram a regeneração térmica e via ozonização de carvão ativado granular (GAC) saturado com fenol. Os autores identificaram que a ozonização direta do CAG introduziu grandes quantidades de grupos ácidos de oxigênio de superfície, o que causou uma diminuição na absorção de fenol, além disso, observaram a existência de uma vazão ótima de ozônio no processo para o CAG em que o fenol é eliminado junto com a maioria de seus subprodutos de oxidação sem incorrer nas alterações químicas da superfície do carbono. No entanto, se for aplicado excesso de ozônio, alguns grupos ácidos de superfície são formados no CAG, diminuindo assim a capacidade de adsorção do fenol. A conclusão do estudo mostrou que os CAG utilizados podem recuperar a maioria de suas características de adsorção e áreas de superfície específicas quando regenerados através de vários ciclos de regeneração de adsorção-ozônio.

Álvarez et al. (2005) estudaram o impacto da ozonização nas características texturais e químicas da superfície de dois carvões ativados granulares (CAG) e sua capacidade de adsorver fenol, p-nitrofenol, e p-clorofenol de soluções aquosas. A estrutura porosa dos carbonos

tratados com ozônio permaneceu praticamente inalterada em relação ao CAG virgem. No entanto, modificações importantes da superfície química e hidrofobicidade foram observadas. O tratamento com ozônio em temperatura ambiente (25 °C) e 100 °C deu origem a grupos ácidos de oxigênio de superfície (GOS). A 25 °C primariamente ácidos carboxílicos foram formados, enquanto uma distribuição mais homogênea de grupos carboxílicos, lactônicos, hidroxila e carbonila foram formados a 100 °C. A exposição dos CAG ao ozônio à temperatura ambiente diminuiu sua capacidade de adsorver fenol, p-nitrofenol, e p-clorofenol. No entanto, quando o ozônio foi aplicado a 100 °C, a adsorção não foi evitada; em alguns casos do estudo, o processo de adsorção foi ainda aprimorado.

Valdés e Zaror (2006) estudaram a influência do processo de regeneração via ozonização nas propriedades químicas da superfície do carvão ativado granular saturado de benzotiazol. Os autores identificaram que a interação entre a molécula de benzotiazol e a superfície do CAG foi enfraquecida à medida que o nível de oxidação na superfície foi aumentado, levando a uma redução significativa na capacidade de adsorção quando o CAG foi submetido à extensa ozonização gasosa. Por sua vez, a ozonização gasosa prolongada do carvão ativado saturado com benzotiazol levou à destruição efetiva do mesmo, por reações de oxidação.

Dos quatro estudos mostrados acima, nenhum deles utilizou como amostra controle somente água, para comparação no processo de ozonização.

### **3 Materiais e Métodos**

Este capítulo apresenta os materiais e os métodos empregados na realização dos ensaios experimentais do estudo. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Separação e Operações Unitárias (LASOP) no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

#### **3.1 Materiais e equipamentos**

Para os estudos de adsorção e regeneração via ozonização foram utilizados: cafeína em pó (Sigma – Aldrich Brasil Ltda); carvão ativado granular (CAG) fornecido pela Dinâmica com granulometria entre 16 a 20 mesh; Peneira Mesh 16 – 20; balança semi analítica (Modelo AR3130 Classe 2, OHAUS CORPORATION); estufa para secagem (marca DeLeo); Espectrofotômetro UV/VIS (model:IL-0082-Y, KASLIAKI); agitador Wagner (SL – 97/8; SOLAB); Concentrador de O<sub>2</sub> (Millenium); gerador de ozônio; frascos Schott.

#### **3.2 Condições operacionais de adsorção**

As condições de adsorção utilizadas para as etapas de adsorção de batelada deste trabalho foram pré-estabelecidas pelos resultados de François et al.(2016): concentração de sólido adsorvente 10 g L<sup>-1</sup>, pH natural, concentração inicial de 20 mg L<sup>-1</sup> de cafeína e tempo de residência de 60 min. Para confirmação da eficiência de adsorção de cafeína por CAG nessas condições, foi realizado ensaio em triplicata com 100 mL de solução 20 mg L<sup>-1</sup> de cafeína com 1 g de CAG em frasco Schott de 250 mL sob agitação de 30 RPM por 60 min.

#### **3.3 Determinação da condição de saturação da solução do sólido**

A fim de encontrar uma concentração de solução de cafeína para a saturação do CAG para as análises de regeneração, foram realizados ensaios de adsorção com diferentes concentrações de solução de cafeína: 30, 40, 50, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 750, 1000 e 2000 mg L<sup>-1</sup>.

Para a realização desses ensaios de adsorção, 1,00 g de CAG e 100mL de solução (30 a 2000 mg L<sup>-1</sup>) de cafeína foram inseridos em frasco Schott de 250 mL. As amostras foram colocadas em um Agitador Wagner sob agitação de 30 rpm por 60 min, sendo em seguida filtrada em papel filtro. O CAG foi descartado e o filtrado foi analisado em espectrofotômetro

UV/VIS no comprimento de onda de 273 nm, para determinação da concentração final de cafeína.

Foi realizado o cálculo da quantidade de cafeína adsorvida por grama, utilizando a equação (3.1)

$$qe = \frac{(Co-Cf)}{W} * V \quad (3.1)$$

onde  $qe$  é a quantidade de cafeína adsorvida por grama de CAG no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $Co$  é a concentração inicial de cafeína ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $Cf$  é a concentração final de cafeína ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $V$  é o volume da solução de cafeína (L); e  $W$  é a massa de CAG (g).

### 3.4 Ensaios de adsorção do ciclo adsorção-regeneração

Para a realização do ensaio de adsorção do primeiro ciclo, 2,00 g de CAG e 200 mL de solução  $500 \text{ mg L}^{-1}$  de cafeína foram inseridos em frasco Schott de 500 mL. A amostra foi colocada em um Agitador Wagner (vide figura 6) sob agitação de 30 rpm por 60 min, conforme mostrado na Figura 6, sendo em seguida filtrada em papel filtro. As condições de adsorção foram estabelecidas conforme item 3.2. O CAG retido no filtro foi destinado para o processo de regeneração via ozonização e o filtrado foi analisado em espectrofotômetro UV/VIS para determinação da concentração final de cafeína. Após a regeneração, o carvão foi filtrado e seco por 24 h a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  e foi realizado um novo ciclo de adsorção/regeneração. Em todas as etapas dos experimentos foi trabalhado na temperatura ambiente de 20 a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Figura 6: Foto do processo de adsorção em Agitador Wagner



Fonte: Autor

#### 3.4.1 Determinação das concentrações de cafeína

A solução mãe de 2000 mg L<sup>-1</sup> foi preparada com 2 g de cafeína diluída em 1000 mL de água destilada em balão volumétrico de 1000 mL. A partir da diluição da solução principal foram preparadas soluções de 500 mg L<sup>-1</sup> para os ensaios de adsorção.

A concentração das soluções após cada ensaio de adsorção foi determinada a partir de análise em espectrofotômetro UV/VIS. Foi analisado a concentração inicial e final da solução de cafeína a cada ensaio de adsorção. Para determinar o valor em mg L<sup>-1</sup> foi utilizada a curva de calibração para cafeína determinada em laboratório, conforme equação (3.2)

$$y = 0,0506X \quad (3.2)$$

Onde y é a Absorbância da solução e X é a concentração correspondente de cafeína (mg L<sup>-1</sup>)

#### 3.4.2 Cálculo de eficiência de remoção de cafeína

A partir do cálculo da concentração apresentado no item 3.3.1, foi calculado a porcentagem de remoção de cafeína realizada pela adsorção do CAG em cada ciclo através da Equação (3.3)

$$R = \frac{C_i - C_f}{C_i} * 100\% \quad (3.3)$$

Onde  $R$  é a porcentagem de remoção (%);  $C_i$  é a concentração inicial antes da adsorção ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $C_f$  é a concentração final depois da adsorção ( $\text{mg L}^{-1}$ )

### 3.5 Ensaios de Regeneração via Ozonização

Nos ensaios de regeneração via ozonização foi utilizado um frasco borbulhador contendo 100 mL de água destilada e o CAG filtrado do processo de adsorção. Para produção de ozônio foi utilizado um concentrador de  $\text{O}_2$  conectado ao gerador de  $\text{O}_3$ , o qual foi interligado por meio de mangueiras à coluna com o CAG em área de capela. O processo de ozonização foi conduzido por 30 min em vazão de  $\text{O}_3$  de  $2,5 \text{ L min}^{-1}$ , escolhido por ser a melhor faixa de vazão de operação do equipamento.

Figura 7: Frasco borbulhador



Fonte: [Autor]

Ao final do processo de regeneração, o CAG foi filtrado em papel filtro, seco em estufa a  $50^\circ\text{C}$  por 24 h para uso no próximo ciclo de adsorção. A concentração residual após cada ensaio de regeneração foi determinada a partir de análise em espectrofotômetro UV/VIS. Para a realização dos ensaios de adsorção do CAG após o processo de regeneração via ozonização, foi seguido o procedimento descrito no item 3.5

#### 3.5.1 Amostra controle de Regeneração com agitação em água

Nos ensaios da amostra controle foi realizada a regeneração com água em agitador magnético. Para tal foi utilizado um frasco Becker contendo 100 mL de água destilada e o CAG filtrado do processo de adsorção. O processo de regeneração em água foi conduzido por 30

min. Terminado o processo de regeneração, o CAG foi filtrado em papel filtro, seco em estufa a 50°C por 24 h para uso no próximo ciclo de adsorção. A concentração residual após cada ensaio de regeneração foi determinada a partir de análise em espectrofotômetro UV/VIS. Para a realização dos ensaios de adsorção do CAG após o processo de regeneração com água, foi seguido o procedimento descrito no item 3.4.

### 3.5.2 Cálculo de eficiência de Regeneração

Através dos resultados de eficiência de remoção descrito no item 3.4.2, a eficiência de regeneração de cada ciclo foi calculada através da relação da eficiência de remoção da adsorção do ciclo realizado ( $R_n$ ) com a eficiência de remoção da adsorção do CAG ciclo anterior ( $R_0$ ) que está descrita na Equação 3.4

$$ER (\%) = \frac{R_n(\%)}{R_0 (\%)} \quad (3.4)$$

### 3.6 Análise BET

As análises de BET do CAG foram realizadas pela Central Analítica do (Departamento de Engenharia Química (DEQUI) da UFRGS. Foram analisados o CAG em seu estado original, depois do 1° ciclo de adsorção, depois do 1° ciclo de regeneração via ozonização, depois do 4° ciclo de regeneração via ozonização e ao final do 4° ciclo de regeneração da amostra controle.

## **4 Resultados e Discussão**

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos durante a parte experimental deste trabalho. Primeiramente são exibidos e discutidos os resultados da etapa de adsorção da cafeína. Na sequência são apresentados os resultados da regeneração via ozonização. Por fim, os dados obtidos como resultado da aplicação dos dois tipos de regeneração são analisados comparativamente (a ozonização e amostra controle) e das concentrações e a área superficial específica.

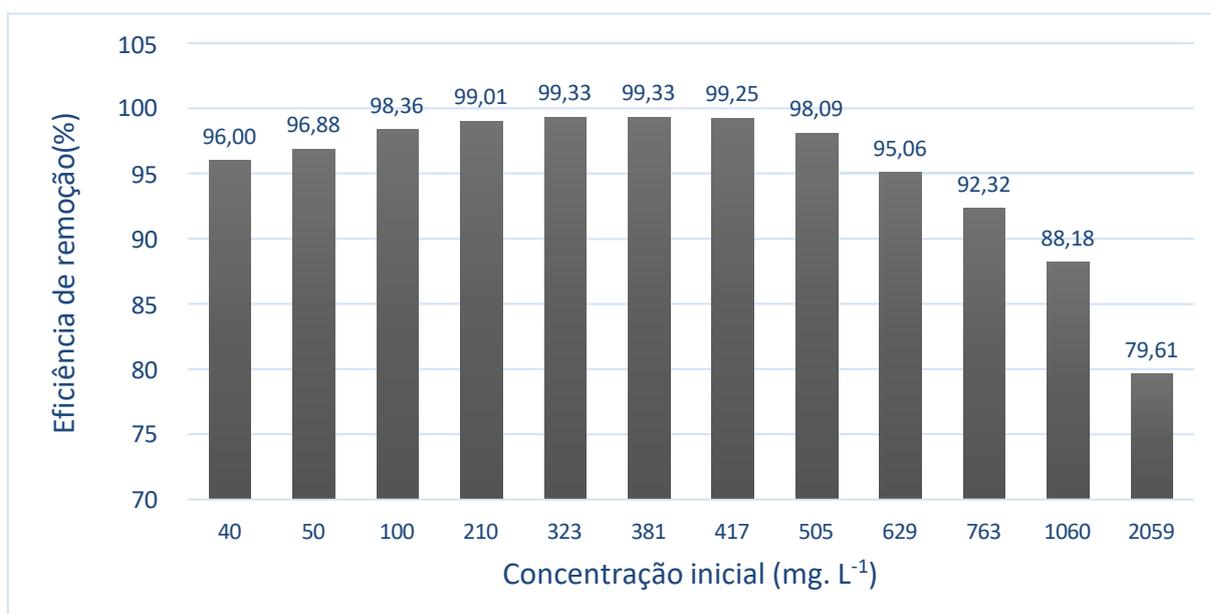
### **4.1 Etapa de adsorção**

Nos ensaios de adsorção em batelada, os parâmetros ótimos de pH, tempo de contato e concentração de sólido adsorvente foram estabelecidos no estudo de François et al. (2016) que analisaram as condições de adsorção da cafeína em carvão ativado granular. Para confirmar as condições da adsorção com esses parâmetros, foi realizado ensaio de adsorção com solução de 20 mg L<sup>-1</sup> de cafeína, concentração de 10 g L<sup>-1</sup> de carvão ativado, pH natural e tempo de residência de 60 min. O percentual de remoção obtido foi de em torno de 94 %, confirmando a eficiente remoção da cafeína pelo CAG nesses parâmetros.

#### 4.1.1 Determinação da condição de saturação do carvão ativado

Com o objetivo de se trabalhar com o carvão saturado com cafeína nos ensaios de regeneração, foram realizados testes de adsorção com diferentes concentrações de cafeína (30 a 2000 ppm). Os resultados de percentual de remoção são apresentados na Figura 8 e a isoterma correspondente é apresentada na Figura 9.

Figura 8: Eficiência de remoção dos ensaios de adsorção



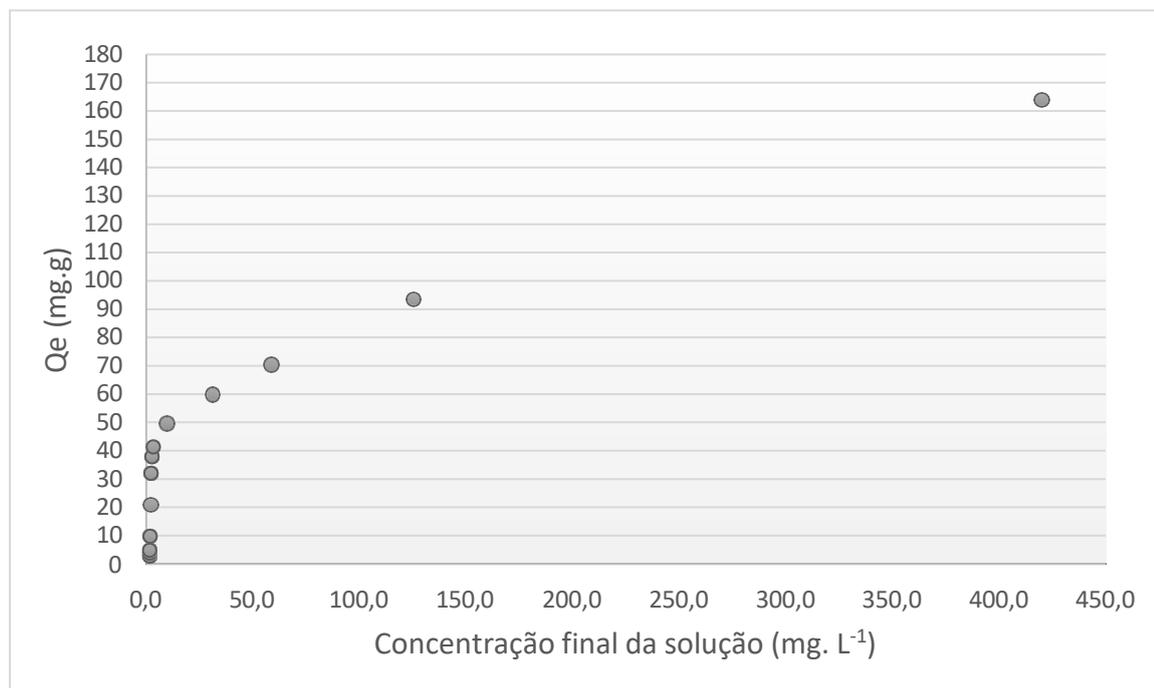
Fonte: Autor

Ao analisar a Figura 8 se percebe o aumento da eficiência de remoção de cafeína com o aumento da concentração inicial até 323 mg L<sup>-1</sup>. Esse resultado era esperado devido a uma maior força motriz por causa da diferença de concentração entre a solução e o sólido sorvente (FRANÇOIS et al., 2016). A partir dessa concentração o percentual de remoção, observa-se o decaimento da remoção à saturação do CAG.

Para os ensaios de adsorção seguidos de regeneração, trabalhou-se com a solução de cafeína com concentração de 500 mg L<sup>-1</sup>. Assim, além da alta eficiência de remoção, 98%, garantiu-se uma saturação dos poros do carvão ativado, reduzindo o número de ciclos, devido ao limitado tempo total para a pesquisa experimental.

Com os dados de concentração inicial e final de cafeína, foi determinada a quantidade de adsorvato que foi adsorvido no equilíbrio no sólido ( $Q_e$ ), representado na Figura 9.

Figura 9: Isoterma de adsorção da cafeína com CAG



Fonte: [Autor]

A Figura 9 indica que a saturação do carvão ativado é atingida em torno do valor de ( $Q_e$ ) de  $160 \text{ mg g}^{-1}$ , quando a curva apresentada começa a apresentar tendência e a estabilizar. Observa-se que teria sido interessante realizar ensaios com concentrações ainda maiores de cafeína para alcançar de fato a estabilização da curva. Entretanto, como já é possível identificar o início dessa estabilização, optou-se por considerar essa a condição máxima no presente estudo.

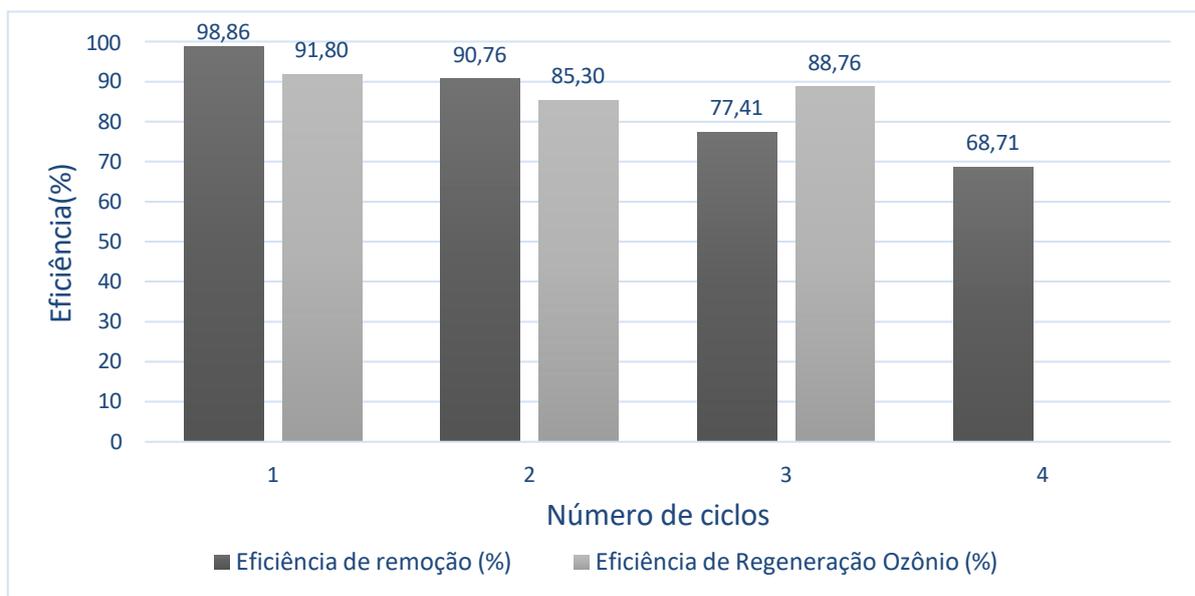
#### 4.2 Regeneração do sólido adsorvente

Nesta etapa foram realizados ensaios de regeneração do carvão ativado saturado com cafeína proveniente dos ensaios de adsorção. A regeneração foi realizada com ozônio, e a sequência adsorção-regeneração foi denominada de ciclo. Para acompanhamento da real eficiência da regeneração via ozonização, uma amostra controle foi realizada simultaneamente. Para isso, após o ensaio de adsorção, o carvão foi regenerado com água. Serão apresentados primeiro os resultados do ensaio de regeneração com ozonização, seguidos do ensaio de controle, e análise comparativa entre os dois.

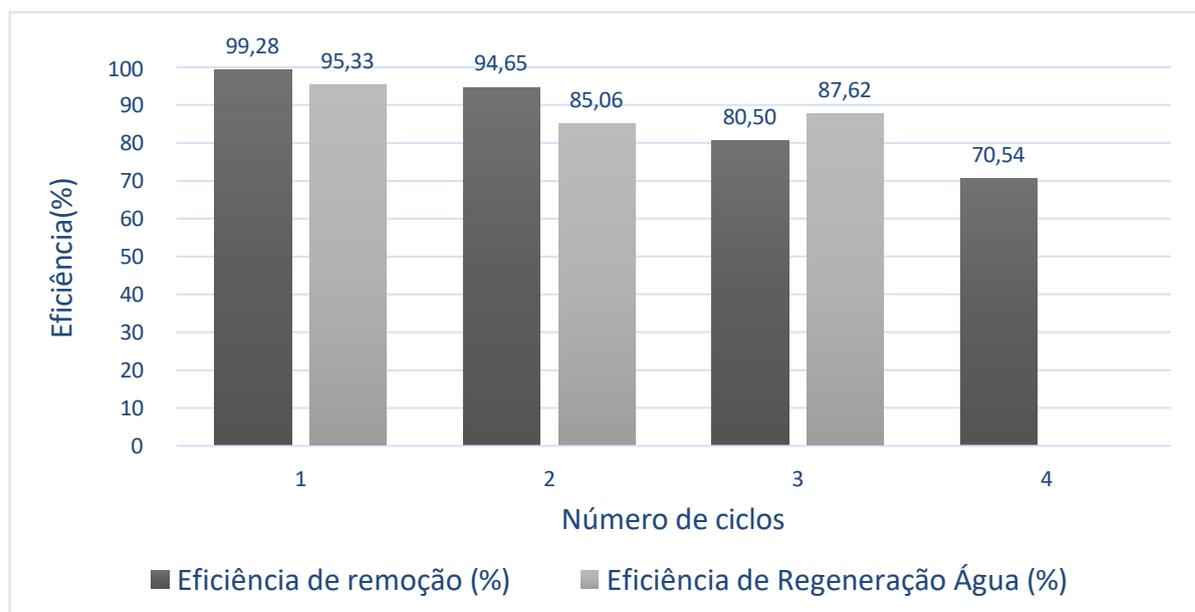
#### 4.2.1 Regeneração com Ozônio

Na Figura 10 são apresentados os resultados da eficiência de regeneração e eficiência de remoção de adsorção dos processos de ozonização e da amostra controle

Figura 10: Representação comparativa entre a eficiência de remoção da adsorção e a eficiência de regeneração. a) Regeneração via ozonização; b) Regeneração amostra de controle



(a)



(b)

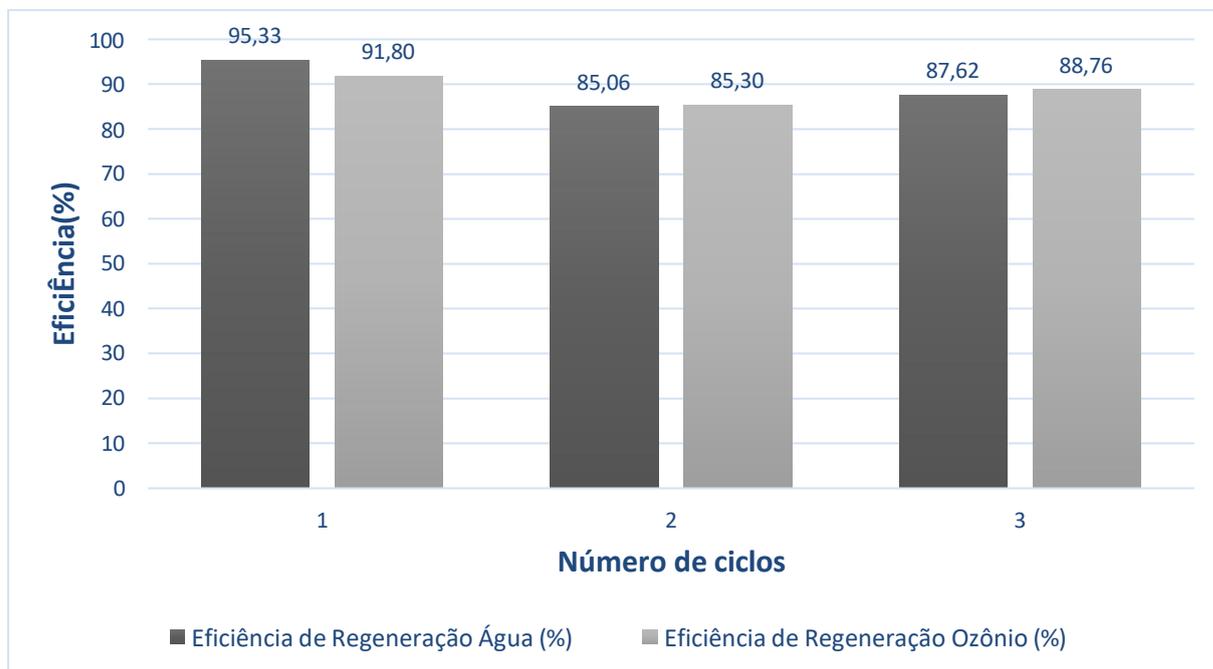
*Fonte: [Autor]*

Os ensaios foram realizados até que atingisse um patamar de valor de 70% de eficiência de remoção, determinado pelo autor com base no que se considera viável para aplicação do processo, resultando em 4º ciclos de adsorção/regeneração. É possível observar que a eficiência de remoção e de regeneração diminuem ao longo dos ciclos. Também não foi identificada diferença considerável entre os resultados dos ensaios de regeneração via ozonização e da amostra controle. Os resultados de ER de 85-95% são comparados com os resultados de (ÁLVAREZ et al. 2004) que ficam em torno de 65-88% de ER de CAG com fenol, ressaltando que a equação de ER do estudo de Álvarez et al. (2004) não é igual ao presente estudo.

#### *4.2.2 Análise Comparativa das regenerações com ozônio e amostra controle*

Na Figura 11 é comparada a eficiência de regeneração (ER) dos dois experimentos, onde se observa que não houve diferença entre as regenerações. Os resultados mostram que tanto a regeneração por ozônio quanto com água foram efetivas. Observa-se que a regeneração com água (amostra controle) é uma melhor alternativa de processo de regeneração do que com o ozônio quando se utiliza um volume de água menor que o efluente tratado, em virtude de ser um método mais simples e barato, colocando-se como uma solução potencial a ser adotada para reutilização de carvão ativado nas condições estudadas. Já na regeneração com ozônio a vantagem em relação a amostra controle é a possibilidade de degradação dos compostos no processo. Por meio dos resultados, percebe-se a importância do estudo da regeneração com água, a qual é pouco abordada na literatura, vide os trabalhos de regeneração via ozonização apresentados no item 2.6.2 que não utilizaram a regeneração com água como comparativo.

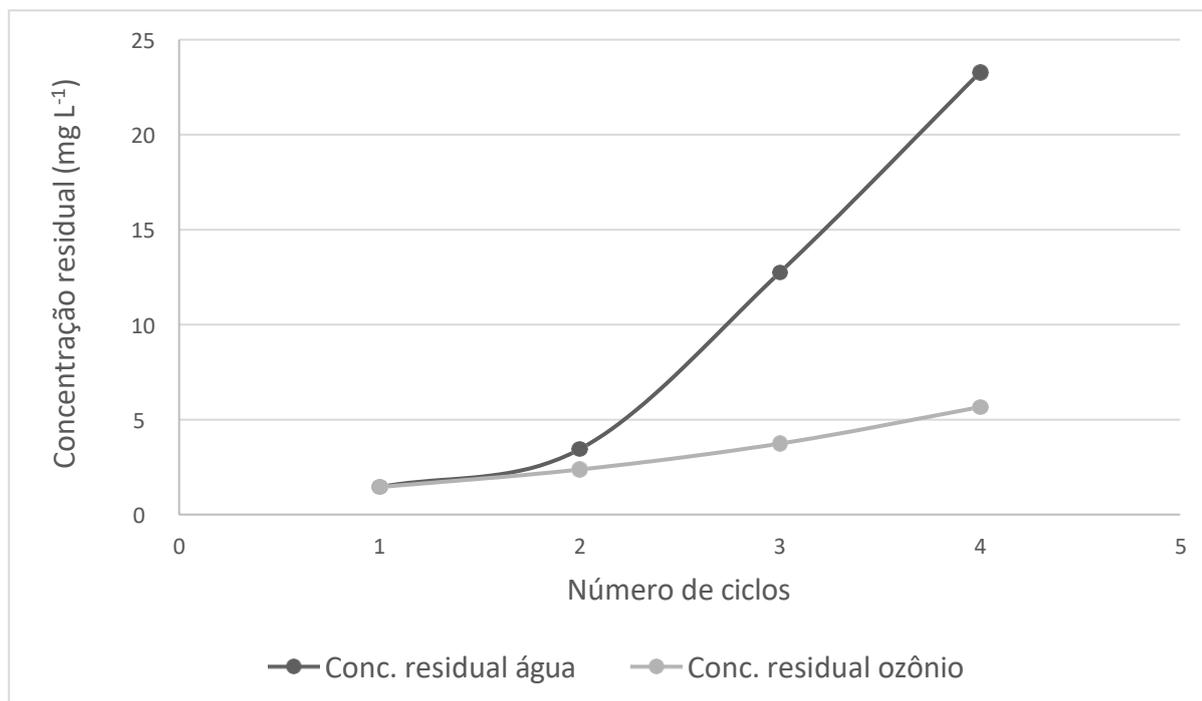
Figura 11: Comparação entre as eficiências de regeneração da ozonização e amostra controle (água)



Fonte: [Autor]

A concentração residual de cafeína em solução após a regeneração de ozonização foi menor ao longo dos ciclos do que a concentração residual da amostra controle, conforme mostrado na Figura 12. Esse comportamento é esperado devido ao mecanismo de decomposição da cafeína por reações de oxidação no processo com ozônio visto no item 2.6, Valdés e Zaror, (2006) também identificaram a destruição do adsorvato (benzotiazol) devido ao mesmo processo. Já no ensaio de controle, somente em agitação em água, o único mecanismo presente é a dessorção do CAG, transferindo a cafeína para solução, fazendo com que a cada ciclo, aumente a concentração em consequência da maior quantidade de cafeína dessorvida do CAG.

Figura 12: Comparação entre as concentrações residuais após a regeneração

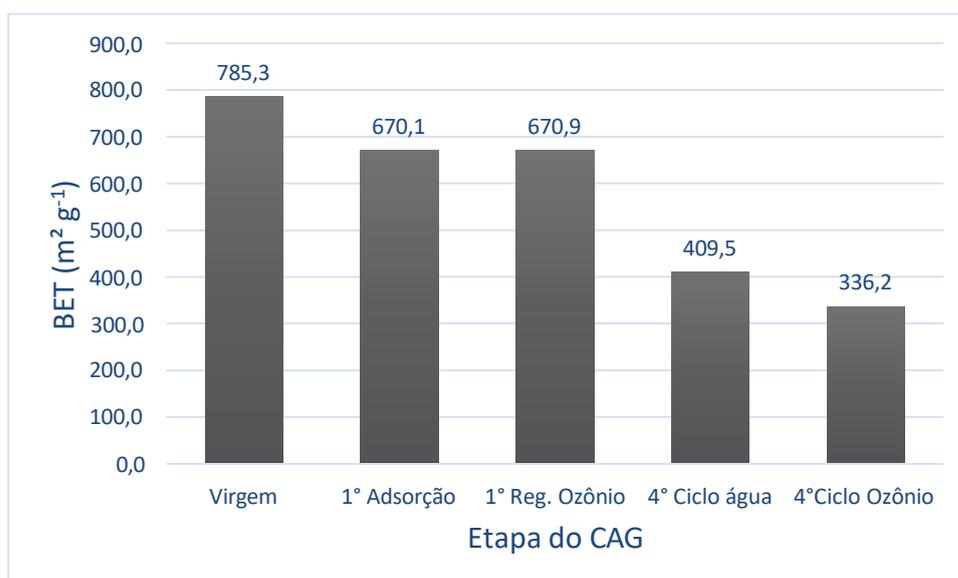


Fonte: [Autor]

#### 4.2.3 Avaliação da área superficial do sólido durante os ciclos de adsorção-regeneração

Os resultados da análise de BET do CAG em cinco diferentes etapas é apresentado na Figura 13.

Figura 13: Comparação de área superficial do CAG em diferentes etapas do processo



Fonte: [Autor]

Através dos dados apresentados na Figura 13, pode-se concluir que há redução de área superficial específica do CAG ao longo dos ciclos, principalmente se comparado o CAG virgem e com o CAG do 4º ciclo. Esse resultado é esperado em consequência da ocupação dos sítios ativos do CAG pela cafeína; nos trabalhos de Álvarez et al. (2004) e He et al. (2017) também foram identificadas perda de área superficial do CAG ao longo dos ciclos. As fortes propriedades oxidativas do ozônio com superfícies GAC podem induzir um aumento nos complexos ácidos de oxigênio (ÁLVAREZ et al. 2005), que podem obstruir as entradas dos microporos levando a uma diminuição da área de superfície disponível (VALDÉS et al. 2002). A ozonização insuficiente, pode resultar na oxidação dos compostos orgânicos adsorvidos, sem liberar os grupos funcionais nas superfícies do GAC, enquanto a ozonização prolongada pode causar a modificação oxidativa desses grupos funcionais de superfície (ÁLVAREZ et al. 2004, 2005; VALDÉS et al. 2002). A dosagem ideal de ozônio, portanto, torna-se essencial para alcançar a regeneração sem introduzir modificações indesejadas na superfície do AC, o que provavelmente é a principal razão para a aparente inconsistência na eficácia do ozônio para a regeneração do GAC, conforme relatado na literatura (ÁLVAREZ et al. 2004, 2005; Lei et al. 2007; VALDÉS et al. 2002).

## 5 Conclusões e Trabalhos Futuros

O presente trabalho teve como objetivo estudar a regeneração via ozonização de carvão ativado saturado com cafeína.

Inicialmente, os ensaios de adsorção confirmaram que os parâmetros pré-estabelecidos foram adequados ao processo de adsorção, que apresentou um resultado de 94% de eficiência de remoção na adsorção.

Se constatou que a regeneração de carvão ativado saturado com cafeína via ozonização é efetiva tanto quanto a regeneração com água (amostra controle), as quais atingiram eficiência de até 85% em 3 ciclos. Evidencia-se que a melhor opção estudada como processo de regeneração de CAG saturado com cafeína é com água, quando se utiliza um volume de água menor que o efluente tratado, em razão de ser economicamente mais viável que o ozônio. No entanto, a regeneração com ozônio apresenta uma vantagem em relação a regeneração com água, que é a possibilidade de degradação dos compostos no processo.

A regeneração com ozônio e regeneração com água (amostra controle) mostram-se como soluções potenciais a serem adotadas para reutilização de carvão ativado nas condições estudadas. A utilização de uma amostra controle (regeneração com água) no estudo, se mostrou importante para comparativo com a regeneração com ozônio. O que expõe um ponto de melhora aos estudos de regeneração com carvão ativado, visto que os estudos da literatura apresentados não utilizam uma amostra controle somente com água.

Para complementação deste trabalho, sugere-se:

- Estudar diferentes vazões de ozônio no processo de regeneração, ênfase em menores concentrações;
- Utilizar coluna de leito fixo na regeneração via ozonização de carvão ativado;
- No 1º ciclo de adsorção utilizar uma solução de 2000 ppm e por um tempo de residência de 24h seguido de regeneração com ozônio e analisar a eficiência de regeneração com análise de BET em todas as etapas.
- Realizar um ensaio somente com ciclos de adsorção como uma amostra de controle.

## REFERÊNCIAS

- ÁLVAREZ, P. M.; BELTRÁN, F. J.; GÓMEZ-SERRANO, V.; et al. Comparison between thermal and ozone regenerations of spent activated carbon exhausted with phenol. *Water Research*, v. 38, n. 8, p. 2155–2165, 2004.
- ÁLVAREZ, P. M.; GARCÍA-ARAYA, J. F.; BELTRÁN, F. J.; et al. Ozonation of activated carbons: Effect on the adsorption of selected phenolic compounds from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 283, n. 2, p. 503–512, 15 mar. 2005.
- ÁLVAREZ-TORRELLAS, S.; SOTELO, J. L.; RODRÍGUEZ, A.; et al. Influence of the natural organic matter in the removal of caffeine from water by fixed-bed column adsorption. *International Journal of Environmental Science and Technology*, v. 14, n. 4, p. 833–840, 1 abr. 2017.
- BAI, X.; LUTZ, A.; CARROLL, R.; et al. Occurrence, distribution, and seasonality of emerging contaminants in urban watersheds. *Chemosphere*, v. 200, p. 133–142, 1 jun. 2018.
- BUENO, M. J. M.; GOMEZ, M. J.; HERRERA, S.; et al. Occurrence and persistence of organic emerging contaminants and priority pollutants in five sewage treatment plants of Spain: Two years pilot survey monitoring. *Environmental Pollution*, v. 164, p. 267–273, 1 maio 2012.
- MONTAGNER, \*A; G. A. UMBUZEIRO, A; C. PASQUINI, B; et al. Caffeine as an indicator of estrogenic activity in source water. ago. 2014.
- CABRERA-CODONY, A.; GONZALEZ-OLMOS, R.; MARTÍN, M. J. Regeneration of siloxane-exhausted activated carbon by advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 285, p. 501–508, 21 mar. 2015.
- CANELA, M. C. ; JARDIM, W. F. ; SODRÉ, F. F.; et al. (Cafeína em águas de abastecimento no Brasil). [s.l: s.n.].
- COELHO, E. R. C.; DO ROZÁRIO, A. Removal of 2,4-d in water samples by adsorption in fixed beds of granular activated carbon on reduced scale. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, v. 24, n. 3, p. 453–462, 1 maio 2019.
- CRUZ, D.; ALMEIDA, Â.; CALISTO, V.; et al. Caffeine impacts in the clam *Ruditapes philippinarum*: Alterations on energy reserves, metabolic activity and oxidative stress biomarkers. *Chemosphere*, v. 160, p. 95–103, 1 out. 2016.
- FENT, K.; WESTON, A. A.; CAMINADA, D. *Ecotoxicology of human pharmaceuticals* Aquatic Toxicology Elsevier, , 10 fev. 2006.
- GEISSEN, V.; MOL, H.; KLUMPP, E.; et al. Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. *International Soil and Water Conservation Research*, v. 3, n. 1, p. 57–65, 1 mar. 2015.

GUILLOSSOU, R.; LE ROUX, J.; BROSILLON, S.; et al. Benefits of ozonation before activated carbon adsorption for the removal of organic micropollutants from wastewater effluents. *Chemosphere*, v. 245, p. 125530, 1 abr. 2020.

HE, X.; ELKOUZ, M.; INYANG, M.; et al. Ozone regeneration of granular activated carbon for trihalomethane control. *Journal of Hazardous Materials*, v. 326, p. 101–109, 15 mar. 2017a.

HERNANDO, M. D.; MEZCUA, M.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R.; et al. Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. *Talanta*, v. 69, n. 2, p. 334–342, 15 abr. 2006.

KOSMA, C. I.; LAMBROPOULOU, D. A.; ALBANIS, T. A. Investigation of PPCPs in wastewater treatment plants in Greece: Occurrence, removal and environmental risk assessment. *Science of The Total Environment*, v. 466–467, p. 421–438, 1 jan. 2014.

KÜSTER, A.; ADLER, N. Pharmaceuticals in the environment: scientific evidence of risks and its regulation. [s.d.].

LANCHOTE, V. L.; SUELI BONATO, P.; LUIZ CERDEIRA, A.; et al. HPLC SCREENING AND GC-MS CONFIRMATION OF TRIAZINE HERBICIDES RESIDUES IN DRINKING WATER FROM SUGAR CANE AREA IN BRAZIL. [s.l: s.n.].

LEI, L.; GU, L.; ZHANG, X.; et al. Catalytic oxidation of highly concentrated real industrial wastewater by integrated ozone and activated carbon. *Applied Catalysis A: General*, v. 327, n. 2, p. 287–294, 15 ago. 2007.

LEUNG, H. W.; JIN, L.; WEI, S.; et al. Pharmaceuticals in tap water: Human health risk assessment and proposed monitoring framework in China. *Environmental Health Perspectives*, v. 121, n. 7, p. 839–846, jul. 2013.

LICONA, K. P. M.; GEAQUINTO, L. R. DE O.; NICOLINI, J. V.; et al. Assessing potential of nanofiltration and reverse osmosis for removal of toxic pharmaceuticals from water. *Journal of Water Process Engineering*, v. 25, p. 195–204, 1 out. 2018.

LOOS, R.; GAWLIK, B. M.; LOCORO, G.; et al. EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters. *Environmental Pollution*, v. 157, n. 2, p. 561–568, 1 fev. 2009.

LOOS, R.; LOCORO, G.; COMERO, S.; et al. Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water. *Water Research*, v. 44, n. 14, p. 4115–4126, 1 jul. 2010.

LUIZA FRANÇOIS, L.; KRUMMENAUER HARO, N.; SIQUEIRA SOUZA, F.; et al. Remoção de Cafeína por Adsorção em Carvão Ativado. *Scientia cum Industria*, v. 4, n. 2, p. 64–68, 10 out. 2016.

MAHMOUD, A.; FREIRE, R. S. MÉTODOS EMERGENTES PARA AUMENTAR A EFICIÊNCIA DO OZÔNIO NO TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTAMINADAS. *Quim. Nova*. [s.l.: s.n.].

MAILLER, R.; GASPERI, J.; COQUET, Y.; et al. Study of a large scale powdered activated carbon pilot: Removals of a wide range of emerging and priority micropollutants from wastewater treatment plant effluents. *Water Research*, v. 72, p. 315–330, 1 abr. 2015.

MARASCO JÚNIOR, C. A.; LUCHIARI, N. D. C.; LIMA GOMES, P. C. F. Occurrence of caffeine in wastewater and sewage and applied techniques for analysis: a review. *Eclética Química Journal*, v. 44, n. 4, p. 11, 1 out. 2019.

MATHON, B.; COQUERY, M.; LIU, Z.; et al. Ozonation of 47 organic micropollutants in secondary treated municipal effluents: Direct and indirect kinetic reaction rates and modelling. *Chemosphere*, v. 262, p. 127969, 1 jan. 2021.

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: Cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. *Química Nova Sociedade Brasileira de Química*, 1 set. 2017.

OESTREICH-JANZEN, S. Caffeine: Characterization and Properties. *Encyclopedia of Food and Health*, p. 556–572, 1 jan. 2016.

PORTINHO, R.; ZANELLA, O.; FÉRIS, L. A. Grape stalk application for caffeine removal through adsorption. *Journal of Environmental Management*, v. 202, p. 178–187, 1 nov. 2017.

RICHARDSON, S. D.; KIMURA, S. Y. *Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues*. Analytical Chemistry American Chemical Society, 5 jan. 2016.

RIVERA-UTRILLA, J.; SÁNCHEZ-POLO, M.; FERRO-GARCÍA, M. Á.; et al. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere*, v. 93, n. 7, p. 1268–1287, 1 out. 2013.

ROSADO. Aplicação da ozonização e de processos oxidativos avançados na degradação dos fármacos paracetamol e dipirona presentes em efluentes aquosos simulados. *Diamantina-MG 2014*. [s.l.: s.n.].

SANTOS, J. L.; APARICIO, I.; CALLEJÓN, M.; et al. Occurrence of pharmaceutically active compounds during 1-year period in wastewaters from four wastewater treatment plants in Seville (Spain). *Journal of Hazardous Materials*, v. 164, n. 2–3, p. 1509–1516, 30 maio 2009.

SENTA, I.; GRACIA-LOR, E.; BORSOTTI, A.; et al. Wastewater analysis to monitor use of caffeine and nicotine and evaluation of their metabolites as biomarkers for population size assessment. *Water Research*, v. 74, p. 23–33, 1 maio 2015.

STUMPF, M.; HABERER, K.; RODRIGUES, S. V.; et al. Organic Residues in Lake and Drinking Water from the Lagoa de Juturnaíba (Região dos Lagos-RJ, Brazil). [s.l.: s.n.].

STUMPF, M.; TERNES, T. A.; WILKEN, R. D.; et al. Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. *Science of The Total Environment*, v. 225, n. 1–2, p. 135–141, 12 jan. 1999.

TERNES, T. A.; STUMPF, M.; MUELLER, J.; et al. Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants — I. Investigations in Germany, Canada and Brazil. *Science of The Total Environment*, v. 225, n. 1–2, p. 81–90, 12 jan. 1999.

VALDÉS, H.; SÁNCHEZ-POLO, M.; RIVERA-UTRILLA, J.; et al. Effect of Ozone Treatment on Surface Properties of Activated Carbon. *Langmuir*, v. 18, n. 6, p. 2111–2116, 1 mar. 2002.

VALDÉS, H.; ZAROR, C. A. Ozonation of benzothiazole saturated-activated carbons: Influence of carbon chemical surface properties. *Journal of Hazardous Materials*, v. 137, n. 2, p. 1042–1048, 21 set. 2006.

VARGA, L.; SZIGETI, J. Use of ozone in the dairy industry: A review *International Journal of Dairy Technology* Blackwell Publishing Ltd, , 1 maio 2016.

VILLAESCUSA, I.; FIOL, N.; POCH, J.; et al. Mechanism of paracetamol removal by vegetable wastes: The contribution of  $\Pi$ - $\Pi$  interactions, hydrogen bonding and hydrophobic effect. *Desalination*, v. 270, n. 1–3, p. 135–142, 1 abr. 2011.