

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

**REMOÇÃO E DEGRADAÇÃO DA CAFEÍNA A PARTIR DOS
MÉTODOS DE ADSORÇÃO E DE FENTON**

Dissertação de Mestrado

Natalia Pollon Zanatta

Porto alegre - RS

2024

NATALIA POLLON ZANATTA

REMOÇÃO E DEGRADAÇÃO DA CAFEÍNA A PARTIR DOS
MÉTODOS DE ADSORÇÃO E DE FENTON

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

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Liliana Amaral Féris

Colaboradora: Dr.^a Vanessa Jurado Dávila

Área de Concentração: Pesquisa e Desenvolvimento de Processos

Porto Alegre – RS

2024

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

A Comissão Examinadora, assinada, aprova a Dissertação “*Remoção e degradação da cafeína a partir dos métodos de adsorção e de Fenton*”, elaborada por Natalia Pollon Zanatta como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Comissão Examinadora

Dr^a. Caroline Borges Agustini
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Dr. Elvis Carissimi
Universidade Federal de Santa Maria

Dr^a. Fernanda Oliveira Vieira da Cunha

Porto Alegre – RS

2024

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Marisa Fatima Pollon Zanatta e Clezio Zanatta, pelo incentivo desde cedo a alçar voos em busca de meus sonhos, por estarem sempre presentes, pelo apoio e amor incondicional e pela confiança sempre depositada em mim.

À minha irmã, Thais Pollon Zanatta, meu porto seguro, agradeço por ter estado ao meu lado em todos os momentos, por todo amor, apoio, incentivo e conselhos.

Ao meu companheiro, Pedro Lopes Limberger, agradeço por me encorajar a seguir sempre em frente e tornar essa caminhada tão leve e feliz.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pela oportunidade de realizar o meu mestrado em uma universidade de excelência.

Agradeço à minha orientadora, Liliana Amaral Féris, pela confiança e orientação com apoio, sensatez e companheirismo.

Agradeço à Vanessa Jurado Dávila pela colaboração nesse trabalho com seu vasto conhecimento e experiência e por toda ajuda e companheirismo durante esse processo.

Aos membros da banca, agradeço por aceitarem o convite e pela disposição em contribuir ao meu trabalho.

Aos colegas do LASOP, agradeço por me acolherem e me ajudarem durante essa caminhada.

Agradeço aos colegas da CCGL pelo apoio, ajuda e conselhos durante a realização do mestrado.

À minha amiga de longa data, Natália Bortoli, e aos queridos Mariza e Pedro Rossi, obrigada me acolherem em seus lares em Porto Alegre e estarem comigo durante mais essa etapa.

A todos meus amigos, agradeço pelas conversas, conselhos e força.

À Deus, obrigada por confiar essa jornada a mim, me proteger e me abençoar constantemente.

Nesse momento concluo um ciclo repleto de significados. Mais uma etapa em minha vida que finalizo com o apoio de tantas pessoas. Obrigada a todos que fizeram parte dessa conquista!

RESUMO

Contaminantes emergentes são um sério problema de contaminação ambiental, mesmo em baixas concentrações, devido a sua resistência aos tratamentos convencionais de efluentes, persistência ambiental, potencial de bioacumulação, biomagnificação e efeitos tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos. A cafeína (CAF), um desses contaminantes, tem a sua presença nas águas relacionada à atividade humana e, por isso, é utilizada como um indicador químico da qualidade da água. Além disso, a CAF é amplamente consumida e requer remoção de águas residuais. Baseando-se nesses aspectos, o principal objetivo do trabalho foi avaliar a eficiência de remoção e de degradação da cafeína em solução aquosa de 20 mg L^{-1} via combinação dos processos terciários de adsorção e de reação de Fenton, utilizando carvão ativado granular (CAG) como sólido adsorvente e contemplando os estudos de diminuição de subprodutos de oxidação em solução e da regeneração do CAG saturado com cafeína. O estudo individual da adsorção foi realizado com ensaios em batelada seguindo um delineamento de Box-Behnken de 3 fatores/1 bloco/15 execuções com 3 níveis para avaliar a remoção e a concentração final (C_F) de cafeína em solução usando CAG como adsorvente e variando os parâmetros de pH (3, 7 e 11), concentração de sólido adsorvente ($1,0, 5,5$ e $10,0 \text{ g L}^{-1}$) e tempo de contato (10, 65 e 120 min). O estudo individual de Fenton foi realizado com ensaios em batelada seguindo um delineamento experimental baseado em um planejamento fatorial de 3 fatores/1 bloco/8 execuções com 3 níveis para avaliar a degradação e a C_F de cafeína em solução variando os parâmetros de concentração de sulfato ferroso heptahidratado, Fe^{+2} , ($0,8, 2,0$ e $4,0 \text{ mg L}^{-1}$) e de peróxido de hidrogênio, H_2O_2 , ($25, 75$ e 150 mg L^{-1}) em intervalos de tempo de 5, 15, 30 e 60 minutos. Já, o processo combinado de adsorção e reação Fenton foi realizado em quatro ciclos consecutivos empregando os valores ótimos definidos nos estudos individuais das técnicas. Os resultados encontrados indicaram os valores ótimos da adsorção como $10,25 \text{ g L}^{-1}$ para concentração de carvão ativado, 115 min para o tempo de contato e pH natural da solução de cafeína. Os resultados da reação Fenton demonstraram os valores ótimos médios de $130,8 \text{ mg L}^{-1}$ de H_2O_2 e $2,6 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe^{+2} para 5 e 60 minutos. O processo combinado alcançou eficiências acima de 95,7% na remoção e degradação da cafeína para os quatro ciclos realizados e reduziu o Carbono Orgânico Total em mais de 47,65% e 20,6% para 5 e 60 minutos de reação Fenton, respectivamente. A eficiência de regeneração do adsorvente também foi satisfatória, atingindo cerca de 99,6%, 91,8% e 93,8% para os três ciclos avaliados. Os resultados observados indicaram que a combinação das técnicas oportunizou de forma eficiente, ao mesmo tempo, a degradação do contaminante, a diminuição de subprodutos de oxidação e a regeneração do sólido adsorvente saturado, indicando que o método proposto é uma alternativa promissora para o tratamento terciário de águas e efluentes contendo cafeína.

Palavras-chave: Cafeína, adsorção, carvão ativado, Fenton, regeneração

ABSTRACT

Emerging contaminants are a significant environmental pollution concern, even at low concentrations, due to their resistance to conventional wastewater treatments, environmental persistence, potential for bioaccumulation, biomagnification, and toxic, mutagenic, and carcinogenic effects. Caffeine (CAF), one of these contaminants, has its presence in water related to human activity and, therefore, is used as a chemical indicator of water quality. Additionally, CAF is widely consumed and requires removal from wastewater. Based on these aspects, this study aimed to evaluate the efficiency of caffeine removal and degradation in an 20 mg L^{-1} aqueous solution using a combination of adsorption and Fenton reaction tertiary processes, using granular activated carbon (GAC) as adsorbent. The study also included the investigation of the reduction of oxidation byproducts in the solution and the regeneration of GAC saturated with caffeine. The individual adsorption study was carried out through batch experiments following a Box-Behnken design with 3 factors/1 block/15 runs, with three levels to evaluate caffeine removal and final concentration (C_F) in the solution using GAC as the adsorbent. Parameters such as pH (3, 7, and 11), adsorbent solid concentration (1.0, 5.5, and 10.0 g L^{-1}), and contact time (10, 65, and 120 minutes) were varied. The individual Fenton study involved batch experiments following an experimental design based on a 3 factor/1 block/8 run factorial design to assess caffeine degradation and C_F in the solution. The parameters included concentrations of heptahydrate ferrous sulfate, Fe^{+2} (0.8, 2.0, and 4.0 mg L^{-1}), and hydrogen peroxide, H_2O_2 (25, 75, and 150 mg L^{-1}), at different time intervals (5, 15, 30, and 60 minutes). The combined adsorption and Fenton reaction process were carried out in four consecutive cycles using the optimal values defined in the individual technique studies. The results indicated optimal adsorption values as 10.25 g L^{-1} for activated carbon concentration, 115 minutes for contact time, and the natural pH of the caffeine solution. The optimal Fenton reaction values showed average concentrations of 130.8 mg L^{-1} for H_2O_2 and 2.6 mg L^{-1} for Fe^{+2} at 5 and 60 minutes. The combined process achieved efficiencies of over 95.7% in caffeine removal and degradation for the four cycles and reduced Total Organic Carbon by more than 47.65% and 20.6% for 5 and 60 minutes of the Fenton reaction, respectively. The adsorbent regeneration efficiency was also satisfactory, reaching approximately 99.6%, 91.8%, and 93.8% for the three evaluated cycles. The results suggest that the combination of these techniques efficiently enabled degradation of the contaminant, reduction of oxidation byproducts, and regeneration of the saturated adsorbent, indicating that the proposed method is a promising alternative for tertiary treatment of water and effluents containing caffeine.

Keywords: Caffeine, adsorption, activated carbon, Fenton, regeneration

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Principais fontes de poluição por contaminantes emergentes	20
Figura 2 - Estrutura molecular da cafeína. Código de cores dos átomos: preto = nitrogênio, cinza escuro = oxigênio, cinza intermediário = carbono, cinza claro = hidrogênio	22
Figura 3 - Evolução do número de artigos publicados na plataforma ScienceDirect entre 2013 e 2022 com os termos: adsorção, cafeína e Fenton	28
Figura 4- Ilustração da operação de adsorção	29
Figura 5 - Técnicas de regeneração de carvão ativado.....	40
Figura 6 – Fluxograma da sequência do Processo Combinado.....	56
Figura 7 – Fluxograma dos ciclos do Processo Combinado.....	56
Figura 8 - Curva do pHP CZ para o carvão ativado granular comercial	59
Figura 9 - Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ para o CAG natural (a) e para o CAG após a adsorção (b)	60
Figura 10 - Padrões de raios X para o CAG antes e depois da adsorção de cafeína	62
Figura 11 - Espectro FTIR para o CAG antes e depois da adsorção de cafeína.....	63
Figura 10 - (a) Ensaios versus resíduos; (b) Gráfico normal dos resíduos.....	67
Figura 13 - Superfícies de resposta e curvas de contorno para a remoção de cafeína em função de pH e dosagem de adsorvente (a) e (b), pH e tempo de contato (c) e (d) e dosagem de adsorvente e tempo de contato (e) e (f)	68
Figura 14 - Superfícies de resposta e curvas de contorno para a C _F de cafeína em função de pH e dosagem de adsorvente (a) e (b), pH e tempo de contato (c) e (d) e dosagem de adsorvente e tempo de contato (e) e (f)	74
Figura 15 - Cromatogramas da cafeína da solução inicial de 20 mg L ⁻¹ (a) e após 5 minutos (b) e 60 minutos (c) de reação Fenton (H ₂ O ₂ /FeSO ₄ .7H ₂ O = 150/4 mg L ⁻¹)	79
Figura 16 – Rota de degradação teórica da cafeína pelo radical hidroxila.....	81
Figura 17 - (a) Ensaios versus resíduos e (b) Gráfico normal dos resíduos para 5 min de reação Fenton; e (c) Ensaios versus resíduos e (d) Gráfico normal dos resíduos para 60 min de reação Fenton.....	88
Figura 18 - Superfícies de resposta e curvas de contorno para a degradação de cafeína em função da dosagem de H ₂ O ₂ e FeSO ₄ .7H ₂ O ao final de 5 min de reação (a) e (b) e ao final de 60 min de reação (c) e (d)	89

Figura 19 - Superfícies de resposta e curvas de contorno para a C_F de cafeína em função da dosagem de H_2O_2 e Fe^{+2} ao final de 5 min de reação (a) e (b) e ao final de 60 min de reação (c) e (d).....	93
Figura 20 - Remoção e degradação da cafeína para os tempos de reação Fenton de 0 (final da adsorção), 5 e 60 min em relação a solução inicial de 20 mg L^{-1}	95
Figura 21 - C_F da cafeína para os tempos de reação Fenton de 0 (final da adsorção), 5 e 60 min.....	96
Figura 22 - Cromatogramas da cafeína da solução inicial de 20 mg L^{-1} (a) e após 5 minutos (b) e 60 minutos (c) de reação Fenton no 4º ciclo do processo combinado	98
Figura 23 - Redução do COT da solução de cafeína para os tempos de reação Fenton de 0 (final da adsorção), 5 e 60 min em relação ao COT da solução inicial de 20 mg L^{-1}	100
Figura 24 - Eficiência de remoção de cafeína em CAG na etapa de adsorção para quatro processos combinados realizados em sequência	104
Figura 25 - Eficiência de regeneração ao fim de cada ciclo do processo combinado ..	105
Figura 26 - Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 para o CAG após o 2º processo combinado (a) e para o CAG após o 4º processo combinado (b).....	108
Figura 27 - Padrões de raios X para o CAG após o 2º e 4º ciclo de processo combinado	110
Figura 28 - Espectro FTIR para o CAG após o 2º e 4º processo combinado	112

LISTA DE TABELAS

Tabela 1– Exemplos de contaminantes emergentes e suas classes	19
Tabela 2 – Propriedades físico-químicas da cafeína	22
Tabela 3 – Quantidades de cafeína encontradas nos produtos mais consumidos.....	23
Tabela 4 – Ocorrência de poluição urbana de cafeína em várias matrizes ambientais ..	23
Tabela 5 – Comparação entre adsorção física e adsorção química	30
Tabela 6 - Classificação do tamanho dos poros	31
Tabela 7 – Estudos de adsorção para remoção de cafeína empregando diferentes adsorventes, onde q_{\max} é capacidade máxima de adsorção, C_{ads} é a concentração de sólido na solução de cafeína e t é o tempo de contato ótimo.	32
Tabela 8- Tamanho de poros característicos de carvões ativados	35
Tabela 9 – Potencial de redução dos oxidantes mais usuais	42
Tabela 10 – Parâmetros fixos do planejamento experimental para adsorção.....	52
Tabela 11 – Parâmetros variáveis do planejamento experimental para adsorção, onde C_{ads} é a concentração de sólido adsorvente.....	52
Tabela 12 – Matriz experimental do planejamento experimental de adsorção, onde C_{ads} é a concentração de sólido adsorvente	52
Tabela 13 – Parâmetros fixos do planejamento experimental para Fenton.....	54
Tabela 14 – Parâmetros variáveis do planejamento experimental para Fenton	54
Tabela 15 – Matriz experimental do planejamento de experimentos de Fenton.....	55
Tabela 16 - Resultados dos métodos BET/BJH do CAG antes e após a adsorção.....	60
Tabela 17 - Valores codificados e respostas de C_F e remoção de CAF em solução de concentração inicial 20 mg L^{-1} , onde C_{ads} é concentração de CAG e t é o tempo de contato	65
Tabela 18 - Análise de variância (ANOVA) para a função resposta remoção de cafeína	66
Tabela 19 - Valores críticos do delineamento experimental	70
Tabela 20 - Análise de variância (ANOVA) para a função resposta C_F de cafeína	73
Tabela 21 - Resultados de C_F (mg L^{-1}) e degradação da cafeína em solução aquosa variando a dosagem de H_2O_2 e $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ nas condições experimentais de pH inicial igual a 3 e concentração inicial de cafeína de 20 mg L^{-1}	77
Tabela 22 - Análise de variância (ANOVA) da degradação para 5 min de reação Fenton	86

Tabela 23 - Análise de variância (ANOVA) da degradação para 60 min de reação Fenton	87
Tabela 24 - Valores críticos do delineamento experimental para 5 minutos.....	90
Tabela 25 - Valores críticos do delineamento experimental para 60 minutos.....	91
Tabela 26 - Análise de variância (ANOVA) da C_F para 5 min de reação Fenton.....	92
Tabela 27 - Análise de variância (ANOVA) da C_F para 60 min de reação Fenton.....	93
Tabela 28 – Decaimento de COT em solução de cafeína obtido através de POA	102
Tabela 29 - Resultados dos métodos BET/BJH do CAG natural, após adsorção e após o 2º e 4º ciclo de PC	108

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA	Análise de Variância
BET	Área Específica determinada pelo método BET
BJH	Tamanho dos Poros determinado pelo método BJH
CAF	Cafeína
CAG	Carvão Ativado Granular
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
DBO	Demanda Biológica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DEQUI	Departamento de Engenharia Química
DF	Grau de Liberdade
DRX	Difração de raios X
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
MS	Quadrado Médio.
NHMRC	Conselho Nacional de Saúde e Pesquisa Médica da Austrália
PC	Processo Combinado
pH _{PCZ}	Ponto de Carga Zero
pKa	Constante de Acidez
POA(s)	Processo(s) Oxidativo(s) Avançado(s)
QR	Quociente de Risco
SS	Soma dos Quadrados
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
UV	Ultravioleta

SUMÁRIO

1	Introdução.....	14
2	Objetivos.....	17
2.1	Objetivo Geral.....	17
2.2	Objetivos Específicos	17
2.3	Inovação e Originalidade	17
3	Referencial Teórico	19
3.1	Contaminantes Emergentes.....	19
3.1.1	Cafeína	21
3.1.2	Legislação ambiental.....	24
3.1.3	Técnicas alternativas para remoção de cafeína das águas.....	25
3.2	Adsorção	29
3.2.1.1	Carvão ativado.....	35
3.2.2	Adsorção em batelada	38
3.2.2.1	Influência do pH.....	38
3.2.2.2	Influência da concentração do adsorvente.....	39
3.2.3.3	Influência do tempo de contato	39
3.2.3	Regeneração	39
3.3	Processos Oxidativos Avançados	42
3.3.1	Fenton.....	45
4.	Materiais e Métodos	49
4.1	Materiais	49
4.2	Equipamentos.....	49
4.3	Caracterização do Sólido Adsorvente.....	49
4.3.1	Determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ})	50
4.3.2	Determinação da distribuição granulométrica, área superficial, tamanho e volume de poros (BET/BJH).....	50
4.3.3	Difratometria de Raios X (DRX)	50
4.3.4	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	50
4.4	Adsorção em Batelada	51
4.4.1	Planejamento Experimental para Adsorção	51
4.5	Reação de Fenton.....	53
4.5.1	Planejamento Experimental para a Reação Fenton.....	53

4.6	Processo Combinado.....	55
4.7	Determinação Analítica	57
4.7.1	Espectroscopia UV-Vis	57
4.7.2	Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)	57
4.7.3	Carbono Orgânico Total (COT)	57
5	Resultados e Discussão.....	58
5.1	Estudo de Remoção de Cafeína por Adsorção.....	58
5.1.1	Caracterização do Carvão Ativado Granular	58
5.1.1.1	Determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ}).....	58
5.1.1.2	Determinação da distribuição granulométrica, área superficial, tamanho e volume de poros (BET/BJH)	59
5.1.1.3	Difratometria de Raios X (DRX)	62
5.1.1.4	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	63
5.1.2	Análise estatística dos ensaios individuais de adsorção.....	64
5.1.2.1	Função resposta: remoção de cafeína	65
5.1.2.2	Função resposta: Concentração final de cafeína (C_F).....	72
5.2	Estudo de Degradação de Cafeína por Reação Fenton	75
5.2.1	Possível mecanismo de degradação da cafeína	80
5.2.2	Análise estatística dos ensaios individuais de Fenton.....	84
5.2.2.1	Função resposta: degradação de cafeína	85
5.2.2.2	Função resposta: C_F de cafeína após reação Fenton.....	92
5.3	Estudo da Combinação dos processos de Adsorção e Fenton para o estudo da Remoção e Degradação da Cafeína	94
5.3.1	Eficiência de remoção e degradação da cafeína.....	95
5.3.2	Monitoramento do Carbono Orgânico Total.....	99
5.3.3	Eficiência de regeneração do carvão ativado granular.....	103
5.3.4	Caracterização do Carvão Ativado Granular	107
5.3.4.1	Determinação da distribuição granulométrica, área superficial, tamanho e volume de poros (BET/BJH)	107
5.3.4.2	Difratometria de Raios X (DRX)	110
5.3.4.3	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	111
6	Considerações Finais	114

6.1 Sugestões para Trabalhos Futuros	116
Referencial Bibliográfico	117

1 INTRODUÇÃO

Existe um crescente interesse e preocupação nos meios de pesquisa científica em relação ao tratamento de águas residuais com presença de contaminantes emergentes, mesmo em baixas concentrações. Essas substâncias químicas vêm sendo detectadas em ambientes naturais e anteriormente não eram monitoradas, devido a sua presença nas águas, geralmente baixa, não alterar os parâmetros estabelecidos em legislação como, por exemplo, Demanda Biológica de Oxigênio (DBO) e Demanda Química de Oxigênio (DQO). Os contaminantes emergentes abrangem uma ampla gama de produtos farmacêuticos, produtos de cuidados pessoais, pesticidas, produtos químicos industriais e seus subprodutos (CALIJURI & CUNHA, 2019; DE CARVALHO, 2021; TEODOSIU *et al.*, 2018). Compreender e enfrentar esse desafio emergente exige um aprimoramento contínuo das práticas de monitoramento, análise e tratamento de águas e efluentes, visando proteger a saúde pública e preservar a qualidade dos ecossistemas.

Devido ao rápido desenvolvimento de novos produtos pelas indústrias e instituições de pesquisa, há o surgimento contínuo de novos contaminantes emergentes, o que demanda constante desenvolvimento de técnicas em todos os seus processos de fabricação, incluindo na etapa de tratamento de efluentes. A presença desses contaminantes nas águas, mesmo em baixas concentrações, levanta questionamentos sobre seus potenciais impactos na saúde humana e no meio ambiente, uma vez que possuem características de disposição como persistência ambiental, potencial de bioacumulação e atividade biológica (BITTENCOURT & DE PAULA, 2014; STARLING *et al.*, 2019).

Nesse contexto, a cafeína, composto estimulante encontrado em bebidas, alimentos e fármacos, é um contaminante emergente que merece atenção. Ela é amplamente consumida pela população mundial, metabolizada parcialmente pelo organismo e, conseqüentemente, liberada nas águas residuais, especialmente através do descarte de resíduos domésticos e de estabelecimentos comerciais (MONTAGNER, 2014; RIGUETO *et al.*, 2020). Dessa forma, sua presença nas águas está intimamente relacionada à atividade humana, o que explica ela ser utilizada como um indicador químico da qualidade da água (MONTAGNER, 2014). Embora considerada relativamente segura para o consumo humano em níveis moderados, no máximo 400 mg dia⁻¹ (NDA,2015), sua presença e persistência nas águas podem representar riscos ambientais, já que estudos indicam que a cafeína pode afetar a saúde de organismos aquáticos (MALAJ *et al.*, 2014) e causar riscos à saúde humana (VRIJHEID *et al.*, 2016) em função do seu acúmulo na cadeia alimentar.

No entanto, a falta de regulamentações sobre contaminantes emergentes é notável, principalmente em países não desenvolvidos como o Brasil. Enquanto em países desenvolvidos, embora não recorrente, já existem especificações para concentração de cafeína nas águas tratadas na faixa de 0,35 a 87 $\mu\text{g L}^{-1}$ (CARVALHO *et al.*, 2016; NHMRC, 2008), o Brasil não possui requisitos legais específicos para o controle da concentração de cafeína nas estações de tratamento de águas residuais (STARLING *et al.*, 2019; PARIDA *et al.*, 2021). Embora tenham ocorrido avanços no controle de efluentes nas últimas décadas no Brasil, a falta de medidas para minimizar ou evitar a liberação de contaminantes emergentes nos sistemas ambientais é motivo de preocupação, visto que não existem regulamentações sobre a disposição desses contaminantes no ambiente e é comprovado que a presença deles, mesmo em baixas concentrações, tem potencial negativo nos ecossistemas aquáticos (SONG, *et al.*, 2018; THOMAIDI *et al.*, 2015) e a saúde humana (PARIDA *et al.*, 2021; VRIJHEID *et al.*, 2016).

Somado a isso, os tratamentos convencionais de efluentes, como os processos de tratamento biológico e físico-químico, não são eficazes na remoção de contaminantes emergentes (CRUZ E MIERZKA, 2020; KOOIJMAN *et al.*, 2020; KOUMAKI *et al.*, 2020; PADMAJA *et al.*, 2020; VELLOSO, 2022). Portanto, a necessidade de métodos de tratamento avançados e específicos para a remoção desse tipo de contaminante das águas residuais é necessário (PETRIE & KASPRZYK-HORDERN; 2015). Algumas das técnicas que têm sido relatadas para remoção de poluentes emergentes de soluções aquosas são: biorremediação (THATHOLA *et al.*, 2021), filtração por membranas (NAYAK *et al.*, 2022), adsorção (DÁVILA *et al.*, 2021) e processos oxidativos avançados (SÖNMEZ *et al.*, 2022).

Dentre as técnicas, a adsorção destaca-se por ser capaz de promover a separação dos componentes indesejados através da redução da concentração deles através da transferência de massa entre o fluido líquido e a superfície do sólido de interesse (BALTRÉNAS & BALTRÉNAITĖ, 2020; GHAEDI *et al.*, 2021) de uma forma simples e barata (ZHUO *et al.*, 2017). O carvão ativado é uma opção recorrente na remoção de uma variedade de poluentes na esfera ambiental devido a sua elevada área superficial e porosidade e vasta série de grupos funcionais presentes em sua superfície (BHATNAGAR *et al.*, 2013).

Somado a isso, processos oxidativos avançados (POAs) como a reação Fenton podem ser empregados em sequência à adsorção, ou seja, de forma combinada, para promover a degradação do contaminante e oportunizar, ao mesmo tempo, a diminuição de subprodutos da solução remanescente e a regeneração do sólido adsorvente saturado através da degradação das moléculas adsorvidas nos sítios de adsorção (DE CARVALHO *et al.*, 2022).

Diante disso, o presente estudo engloba a avaliação das eficiências de remoção da cafeína através do processo de adsorção em carvão ativado granular comercial e de degradação da cafeína por meio da reação Fenton. A partir do estudo das técnicas de forma individual, a remoção e degradação de cafeína são abordadas de forma combinada e em ciclos para contemplar também o estudo da regeneração do carvão ativado saturado com cafeína e da mineralização final da solução tratada.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar a eficiência de remoção e de degradação da cafeína (CAF) em solução aquosa via combinação dos processos de adsorção (1º processo) e de reação Fenton (2º processo), utilizando carvão ativado granular (CAG) como sólido adsorvente com ênfase na diminuição de subprodutos em solução e da regeneração do carvão ativado saturado com cafeína

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Estudar as características químicas e físicas do sólido adsorvente ao longo de todas as etapas de processo estudadas a fim de compreender as modificações do mesmo durante as etapas envolvidas;
- ✓ Determinar experimentalmente os melhores parâmetros de adsorção utilizando CAG como sólido adsorvente, estudando a influência do tempo de contato, da dosagem de sólido adsorvente e do pH na remoção de CAF em solução aquosa via adsorção em batelada;
- ✓ Estudar experimentalmente os parâmetros ótimos de dosagem de reagentes Fenton mediante a avaliação do efeito das concentrações de H_2O_2 e Fe^{+2} no processo;
- ✓ Avaliar a eficiência de degradação da CAF nos processos estudados mediante da Análise de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC);
- ✓ Estudar a variação mineralização da cafeína nas diferentes condições de processo utilizadas mediante da Análise de Carbono Orgânico Total (COT);
- ✓ Aplicar os parâmetros ótimos dos processos individuais de adsorção e de Fenton em um sistema combinado e estudar a viabilidade na remoção de cafeína;
- ✓ Desenvolver ciclos do sistema combinado para explorar, além da degradação e mineralização da cafeína, a capacidade de regeneração do sólido adsorvente durante a etapa da reação Fenton.

2.3 INOVAÇÃO E ORIGINALIDADE

A investigação desse tema apresenta uma abordagem inovadora ao explorar a combinação dos processos de adsorção e de Fenton para a remoção da cafeína em solução aquosa, visando atingir concentrações finais em conformidade com os parâmetros estabelecidos por órgãos internacionais. Como as legislações brasileiras não englobam uma especificação para a concentração de cafeína em águas residuais, o estudo almeja atingir resultados na faixa de especificações internacionais entre $0,35 \mu g L^{-1}$ (NHMRC, 2008) e $87 \mu g L^{-1}$ (CARVALHO

et al., 2016), listados pelo Conselho Nacional de Saúde e Pesquisa Médica da Austrália (NHMRC) e pelo serviço científico interno da Comissão Europeia, respectivamente. Além disso, o estudo visa possibilitar a regeneração do sólido adsorvente durante o processo combinado como uma estratégia para desenvolvimento da viabilidade e sustentabilidade desse processo, uma vez que a capacidade de reutilizar o adsorvente resulta em economia de recursos e redução de resíduos.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

Esta seção consiste em uma revisão da literatura que aborda os conceitos, oportunidades e desafios relacionados à prática proposta. Os fundamentos teóricos são apresentados com foco nos processos de adsorção e de Fenton, visando a compreensão aprofundada do presente estudo.

3.1 CONTAMINANTES EMERGENTES

Os contaminantes emergentes abrangem diversas classes de compostos, incluindo fármacos, produtos de beleza, produtos químicos industriais, hormônios, nanomateriais e pesticidas, e sua detecção e monitoramento são essenciais para entender os riscos ambientais e de saúde associados a essas substâncias (BITTENCOURT & DE PAULA, 2014; CALIJURI & CUNHA, 2019; DE CARVALHO, 2021; TEODOSIU *et al.*, 2018). A Tabela 1 apresenta alguns dos contaminantes emergentes encontrados no ambiente e suas classes.

Tabela 1– Exemplos de contaminantes emergentes e suas classes

Classe	Contaminante emergente
Compostos farmacêuticos ativos	Paracetamol, ibuprofeno, tetraciclina, atenolol
Adoçantes artificiais	Sacarina, sucralose, acesulfame
Meio de contraste de raios X	Iohexol, iopromida, iopamidol
Filtros ultravioleta	Benzofenona-3, octocrileno
Estimulantes / Drogas	Cafeína, codeína
Plastificantes	Bisfenol-A
Pesticidas	Diazinon, malathion, mecoprop, diuron

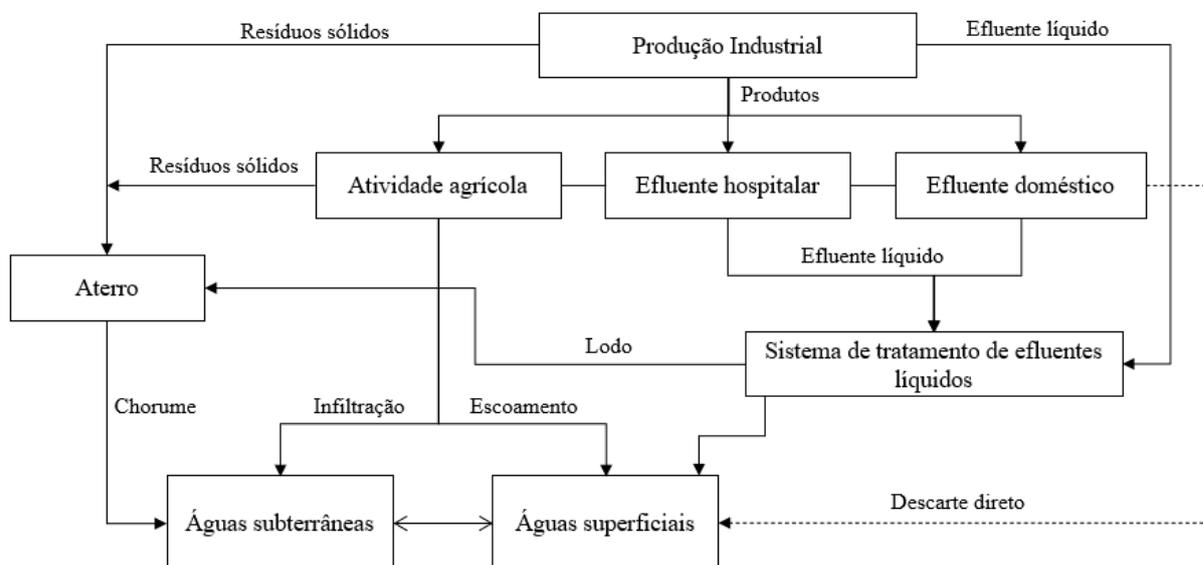
Fonte: Adaptado de PARIDA *et al.*, 2021.

Os poluentes emergentes são compostos químicos reconhecidos recentemente devido aos seus potenciais impactos na saúde humana e nos ecossistemas quando presentes nos recursos hídricos (BITTENCOURT & DE PAULA, 2014). Embora suas concentrações sejam frequentemente baixas (STARLING *et al.*, 2019), na ordem de ng L⁻¹ a mg L⁻¹, eles podem apresentar efeitos adversos em organismos aquáticos (MALAJ *et al.*, 2014) e na saúde humana (VRIJHEID *et al.*, 2016), além de apresentarem resistência aos sistemas convencionais de tratamento de água e esgoto (CRUZ E MIERZKA, 2020; VELLOSO, 2022), o que ocasiona o seu acúmulo nas águas. Dessa forma, esses poluentes são considerados emergentes devido aos seus efeitos potenciais e a necessidade de desenvolvimento de métodos de detecção e de tratamento adequados. Nos últimos anos tem-se notado o aprimoramento de técnicas de química analítica para identificação desses compostos químicos em concentrações reduzidas (STARLING *et al.*, 2019), entre elas: técnicas de extração (DUGHERI *et al.*, 2020), método de

espectrometria de massa (OKOYE *et al.*, 2022) e cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massa (WILKINSON *et al.*, 2019).

Nesse contexto, para o desenvolvimento de tecnologias eficientes de remoção de contaminantes emergentes é importante a compreensão das suas origens e rotas (PARIDA *et al.*, 2021; SAIDULU, *et al.*, 2021). A contaminação de águas superficiais e subterrâneas por pode ocorrer de forma antropogênica ou natural, a partir de fontes pontuais ou fontes difusas. No caso dos contaminantes emergentes, sua forma de contaminação está diretamente ligada a fontes antropogênicas. As fontes pontuais apresentam entradas restritas nos sistemas aquáticos e englobam, por exemplo, efluentes hospitalares, descargas industriais e descarga de efluentes de estações de tratamento, enquanto as fontes difusas são fontes não definidas que normalmente ocorrem em amplas escalas geográficas como escoamento agrícola, águas pluviais e escoamento urbano (ABTAHI *et al.*, 2019; STARLING *et al.*, 2019). As principais fontes e caminhos de contaminação de recursos hídricos superficiais e subterrâneos por poluentes emergentes estão dispostas na Figura 1.

Figura 1 - Principais fontes de poluição por contaminantes emergentes



Fonte: Adaptado de PARIDA *et al.*, 2021 e SAIDULU, *et al.*, 2021.

Quando um contaminante emergente ou seu metabólito interagem com uma matriz ambiental podem ocorrer diversos fenômenos devido as suas propriedades físico-químicas, causando a degradação, transformação ou persistência do composto no meio. Entre os fenômenos destaca-se adsorção, absorção, diluição, hidrólise, fotólise, biodegradação, volatilização, oxidação ou complexação (MOMPELAT *et al.*, 2009; STARLING *et al.*, 2019). Um parâmetro avaliado na literatura para classificação do risco de um contaminante emergente

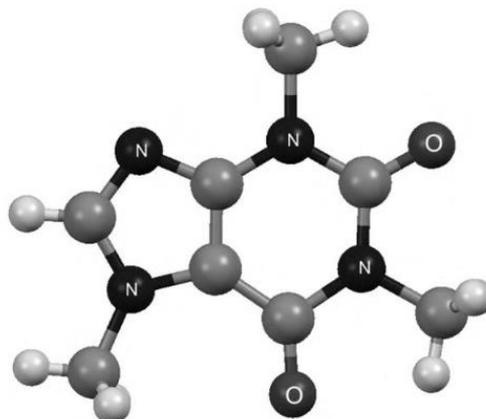
no meio ambiente é o quociente de risco (QR), o qual é calculado através da razão entre a concentração ambiental medida de um contaminante emergente e a concentração prevista sem efeito de espécies aquáticas (NIKA *et al.*, 2020). De acordo com relatos, um $QR \geq 1$ indica um possível alto risco para a vida aquática (ZHANG *et al.*, 2015; PARIDA *et al.*, 2021) e notavelmente, a cafeína demonstrou um alto valor de QR, excedendo 1100 (SONG, *et al.*, 2018) e 920 (THOMAIDI *et al.*, 2015) para algas.

Diante desse cenário, dentre os contaminantes emergentes, a cafeína destaca-se e é um exemplo de poluente emergente encontrado em concentrações significativas nas águas de diversos locais do mundo (BITTENCOURT & DE PAULA, 2014). Um dos pontos responsáveis por sua presença nos corpos de água é o alto consumo médio diário mundial, cerca de 177,69 mg por pessoa (KOREKAR *et al.*, 2020), visto que o corpo humano metaboliza parcialmente a cafeína e o excesso é excretado através da urina (MONTAGNER *et al.*, 2014). Além de chegar aos corpos de água através de sistemas de esgoto, a cafeína pode chegar por meio de descarte de alimentos, bebidas e medicamentos e acaba se acumulando devido à dificuldade de eliminar-se contaminantes emergentes através de processos convencionais de tratamento de efluentes (CRUZ E MIERZKA, 2020; VELLOSO, 2022). Por esse motivo, a cafeína é estudada como um indicador de poluição antropogênica (MONTAGNER, 2014). Com relação aos efeitos na saúde humana, a cafeína em excesso pode causar transtornos de ansiedade e pânico e levar ao câncer endometrial, hepatocelular e colorretal (PARIDA *et al.*, 2021).

3.1.1 Cafeína

A cafeína é o principal membro da família dos alcaloides metilxantinas e é classificada como uma droga (RIGUETO *et al.*, 2020). É encontrada naturalmente em folhas de chás, grãos de café, folhas de mate, guaraná e nozes de cola e, por isso, pode ser obtida através de extração de produtos naturais por solventes orgânicos ou como subproduto da fabricação de produtos descafeinados (CARVALHO *et al.*, 2012). Além da obtenção a partir de rotas naturais, a cafeína pode ser obtida por meio de processos semissintéticos que envolvem a metilação de xantinas (DENG *et al.*, 2020). A estrutura molecular da cafeína está apresentada na Figura 2 e suas principais propriedades físico-químicas estão dispostas na Tabela 2.

Figura 2 - Estrutura molecular da cafeína. Código de cores dos átomos: preto = nitrogênio, cinza escuro = oxigênio, cinza intermediário = carbono, cinza claro = hidrogênio



Fonte: CARVALHO *et al.*, 2012.

Tabela 2 – Propriedades físico-químicas da cafeína

Propriedade	Valor
CAS	58-08-2
Fórmula molecular	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂
Classe terapêutica	Estimulante
Log Kow	-0,04 a 0,01 (hidrofílico)
Massa molecular (g mol ⁻¹)	194,19
pKa	10,4
Solubilidade (g L ⁻¹)	194,19
Momento dipolo (D)	3,4

Fonte: RIGUETO *et al.*, 2020.

O coeficiente de partição octanol-água, conhecido como log Kow, é um parâmetro utilizado para avaliar a hidrofobicidade de contaminantes emergentes em ambientes naturais, de modo que valores de log Kow maiores que 2 caracterizam substâncias hidrofóbicas (GARCIA-IVARS *et al.*, 2017; CAMARGO & CAMARGO, 2019). Para a cafeína, cujo log Kow é inferior a 1, indica-se que ela é altamente solúvel em água e encontrada em concentrações mais elevadas em ambientes aquáticos (DE OLIVEIRA *et al.*, 2019). Por sua vez, o pKa e o pH têm influência na especiação química dos contaminantes, sendo que a forma protonada prevalecerá quando o pH for menor que o pKa (LICONA *et al.*, 2018; RIGUETO *et al.*, 2020).

Diante de suas obtenções naturais, a cafeína é encontrada em bebidas como café, chá e bebidas lácteas e em alimentos como chocolate, bolos e sobremesas lácteas. Entretanto, embora seja amplamente consumida no mercado de alimentos e bebidas, sua maior demanda é em produtos farmacêuticos, conforme apresenta a Tabela 3, onde atua principalmente como estimulador dos sistemas nervoso central (FIANI *et al.*, 2021), cardíaco (LIMA-SILVA *et al.*,

2021), cerebral (ALHOWAIL *et al.*, 2019) e respiratório (MALVIYA *et al.*, 2023), aumentando o efeito de certos medicamentos analgésicos. Nesse contexto, a cafeína age como antagonista dos receptores de adenosina no sistema nervoso central, o que resulta em efeitos estimulantes, como a redução temporária da sonolência e a melhora da concentração (CARVALHO *et al.*, 2012; MONTAGNER, 2014; RIGUETO *et al.*, 2020). Devido a sua diversidade de aplicação e seu amplo consumo, a cafeína é a droga psicoativa mais consumida no mundo (CAMARGO & CAMARGO, 2019).

Tabela 3 – Quantidades de cafeína encontradas nos produtos mais consumidos

Produto	Quantidade de cafeína
Café	11 a 250 mg em 100 mL
Chá	2 a 540 mg em 100 mL
Barra de chocolate	21 a 76 mg em 100 g
Refrigerante	10 a 20 mg em 100 mL
Energéticos	30 a 112 mg em 100 mL
Comprimidos de medicamentos	30 a 200 mg por comprimido

Fonte: CARVALHO *et al.*, 2012.

A cafeína é metabolizada no organismo humano apenas de forma parcial e seu excesso é excretado através da urina. Devido à sua alta solubilidade em água e a resistência de remoção nas estações de tratamento de águas residuais (CRUZ E MIERZKA, 2020; VELLOSO, 2022), ela alcança os sistemas hídricos naturais, incluindo águas superficiais e subterrâneas. A Tabela 4 mostra concentrações de cafeína nas águas presentes na literatura. Conseqüentemente, a presença de cafeína nessas águas está intimamente relacionada à atividade humana e tem sido utilizada como um indicador químico da qualidade da água em relação à presença de poluentes, sendo associada às condições de saneamento da região (MONTAGNER, 2014).

Tabela 4 – Ocorrência de poluição urbana de cafeína em várias matrizes ambientais

Matriz	Localização	Concentração máxima ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Água do oceano	Baía de Santos, SP	0,3
Efluente municipal ^a	Curitiba, PR	753,5
Água superficial	Rio Atibaia, SP	127,1
Água potável	RS	< Limite de detecção
Água superficial	SP	35,0
Água superficial	Rio Doce, MG	3,2
Água superficial	Rio Monjolinho, SP	$2,0 \cdot 10^{-2}$
Amostra sedimentada	Baía de Todos os Santos, BA	$2,0 \cdot 10^{-2}$
Água potável	Campinas, SP	$2,0 \cdot 10^{-3}$

Fonte: Adaptado de STARLING *et al.*, 2019. ^a FROEHNER *et al.*, 2011

3.1.2 Legislação ambiental

O controle do lançamento de efluentes no Brasil teve início na década de 1970 (BITTENCOURT & DE PAULA, 2014) por meio do Decreto nº 8.468/76, o qual estabeleceu que a descarga de efluentes nas águas é permitida após a comprovação de seu não enquadramento como poluente, de modo que poluente nesse caso corresponde a corrente lançada nas águas com concentração em desacordo aos padrões de emissão estabelecidos em legislação. A preocupação com os corpos receptores foi reforçada com o decreto de lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981, que consiste na Política Nacional do Meio Ambiente e objetiva a preservação, melhoria e recuperação da qualidade ambiental. Com relação às especificações mandatórias atuais, a resolução nº 430, de 13 de maio de 2011, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes constituídos por determinadas substâncias. Entretanto, essas legislações não mencionam especificações de lançamento de efluentes para a maioria dos contaminantes emergentes, incluindo a cafeína.

Nas últimas décadas, houve um aumento significativo da conscientização sobre os contaminantes emergentes, levando as agências ambientais dos países desenvolvidos a revisarem suas diretrizes legislativas com o objetivo de promover um controle mais eficaz e prevenir a introdução desses contaminantes no solo, nas águas superficiais e subterrâneas (PARIDA *et al.*, 2021). A Comissão Europeia sob a proposta EU 2022/0344, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos através da Lista 4 de Candidatos a Contaminantes de Água Potável (USEPA, 2022), a Organização Mundial da Saúde por meio da Diretriz para Qualidade da Água Potável (OMS, 2022), o Conselho Nacional de Saúde e Pesquisa Médica da Austrália sob as Diretrizes Australianas para Reciclagem de Água (NHMRC, 2008) e outros órgãos reguladores internacionais desenvolveram uma lista de poluentes prioritários. Destes, a cafeína foi listada apenas na Diretriz Australiana de Água Potável de 2008 com recomendação de concentração em ambiente aquático de $0,35 \mu\text{g L}^{-1}$. Em 2016, o serviço científico interno da Comissão Europeia publicou a segunda revisão do relatório de monitoramento da lista de substâncias prioritárias (CARVALHO *et al.*, 2016), o qual é destinado a fornecer apoio científico ao parlamento europeu baseado em evidências para a elaboração de políticas. Neste relatório, a recomendação de concentração de cafeína em ambiente aquático foi de $87 \mu\text{g L}^{-1}$, entretanto, como visto na proposta da Comissão Europeia de 2022, esse limite ainda não integra as diretrizes da legislação europeia (EU 2022/0344).

É notável que as regulamentações ambientais relacionadas aos contaminantes emergentes ainda são limitadas aos países desenvolvidos. No Brasil, embora alguns compostos, especialmente pesticidas, sejam monitorados para garantir a qualidade da água potável e a segurança da saúde humana (CONAMA 430/2011), não existem requisitos legais específicos para o controle desses contaminantes em estações de tratamento de águas residuais (STARLING *et al.*, 2019; PARIDA *et al.*, 2021).

Dessa forma, embora nas últimas décadas esteja se construindo um caminho de consolidação do controle de efluentes no Brasil, a falta de medidas para minimizar ou evitar a descarga de contaminantes emergentes nos sistemas ambientais é motivo de preocupação, visto ser comprovado que a sua presença nas águas mesmo em baixas concentrações é prejudicial aos ambientes aquáticos e a saúde humana.

3.1.3 Técnicas alternativas para remoção de cafeína das águas

Os processos convencionais de tratamento de águas residuais como coagulação (PADMAJA *et al.*, 2020), coagulação-floculação (KOOIJMAN *et al.*, 2020) e sistemas de lodo ativado (KOUMAKI *et al.*, 2020) não são eficazes para a remoção dos contaminantes emergentes e seus metabólitos, além de as estações de tratamento de água normalmente não serem dimensionadas para removê-los (BRACK *et al.*, 2015; RIBEIRO *et al.*, 2015). A baixa remoção de contaminantes emergentes pode ser explicada pela dificuldade de sorção dessas moléculas nos coloides (KOOIJMAN *et al.*, 2020; PADMAJA *et al.*, 2020) no caso das etapas de coagulação e floculação e pela dificuldade de metabolização dessas moléculas no lodo pelos microrganismos (KOUMAKI *et al.*, 2020) no caso dos sistemas de lodo ativado.

Como os contaminantes emergentes são altamente persistentes no ambiente aquoso são necessárias tecnologias avançadas somadas aos tratamentos convencionais para a total remoção desses poluentes (PETRIE & KASPRZYK-HORDERN; 2015). Algumas das técnicas que têm sido empregadas para remoção de poluentes emergentes de soluções aquosas, incluindo a cafeína, são: biorremediação (THATHOLA *et al.*, 2021), filtração por membranas (NAYAK *et al.*, 2022), adsorção (DÁVILA *et al.*, 2021) e processos oxidativos avançados (SÖNMEZ *et al.*, 2022).

O processo de biorremediação remove substâncias tóxicas através do emprego de bactérias, fungos e plantas capazes de imobilizar ou degradar os contaminantes desejados (ZHANG *et al.*, 2017; GAUR *et al.*, 2014). THATHOLA *et al.* (2021) avaliaram 15 cepas de bactérias psicrotróficas quanto à capacidade de degradação da cafeína. Dentre as bactérias estudadas, a *Pseudomonas sp.* obteve 93% de degradação da cafeína até 96 h sob as melhores condições de pH, velocidade de agitação, temperatura,

volume de inóculo e concentração de cafeína. Embora seja possível obter altos valores de degradação da cafeína, essa técnica exige um controle de processo rígido e tempos de degradação mais longos como estudado por Thathola *et al.* (2021). Além disso, nem sempre é possível viabilizar esse processo, visto que a estrutura complexa e toxicidade dos contaminantes podem os tornar resistentes à atividade microbiana e a biorremediação não ser eficiente em sua degradação (RATHI *et al.*, 2021).

No processo de separação por membranas, os contaminantes em baixas concentrações e/ou dissolvidos na forma coloidal são separados por barreiras físicas seletivas (GARCÍA & GONZÁLEZ, 2014) de acordo com o tamanho do poluente, repulsão eletrostática e propriedades de adsorção (RODRIGUEZ *et al.*, 2017). Ao empregar essa técnica é possível alcançar uma operação contínua em temperaturas moderadas e com alto controle seletivo, o que explica sua introdução como uma opção de tratamento terciário eficiente para a purificação de águas residuais (ALONSO *et al.*, 2018; MARTINEZ *et al.*, 2015). Nayak *et al.* (2022) estudaram o desempenho de membranas tubulares comerciais de nanofiltração, AFC 40 e AFC 80, compostas por uma fina película de poliamida na remoção de contaminantes fármacos, incluindo a cafeína. A membrana AFC 40 apresentou uma remoção de 88% para a cafeína, enquanto a membrana AFC 80 obteve uma remoção de 100% para esse poluente. Contudo, o processo de separação por membranas apresenta desafios de viabilização como, por exemplo, a redução da eficiência de filtração devido a saturação da membrana decorrente do acúmulo de micronutrientes nas suas extremidades, gerando incrustação; além de parâmetros como permeabilidade e custo de energia influenciarem diretamente na eficiência e na durabilidade da membrana (RIGUETO *et al.*, 2020).

A adsorção tem sido amplamente utilizada para remover contaminantes perigosos da água, particularmente os que não se biodegradam facilmente e estão presentes em pequenas quantidades (EVGENIDOU *et al.*, 2015), devido à sua simplicidade, baixo custo e ausência de formação de lodo (ZHUO *et al.*, 2017). O material adsorvente, responsável pela remoção dos poluentes, pode ser obtido de diversas fontes minerais, orgânicas ou biológicas (RIGUETO *et al.*, 2020).

Dávila *et al.* (2021) estudaram a remoção de cafeína através da adsorção em batelada em carvão ativado granular e obtiveram uma remoção de 88% de cafeína nas condições experimentais de pH natural, 60 min de tempo de contato e concentração de adsorvente de 8 g L⁻¹. Além disso, os autores estudaram a eficiência de dessorção da cafeína no carvão ativado granular através de solventes regenerantes, onde foi alcançada uma remoção 57% de cafeína, sendo que ao usar uma nova solução em cada etapa de regeneração obteve-se 70% de remoção. Resultados positivos de dessorção tornam esse processo mais atrativo, pois o ciclo de vida do material adsorvente é um desafio na aplicação dessa técnica na remoção de contaminantes, visto

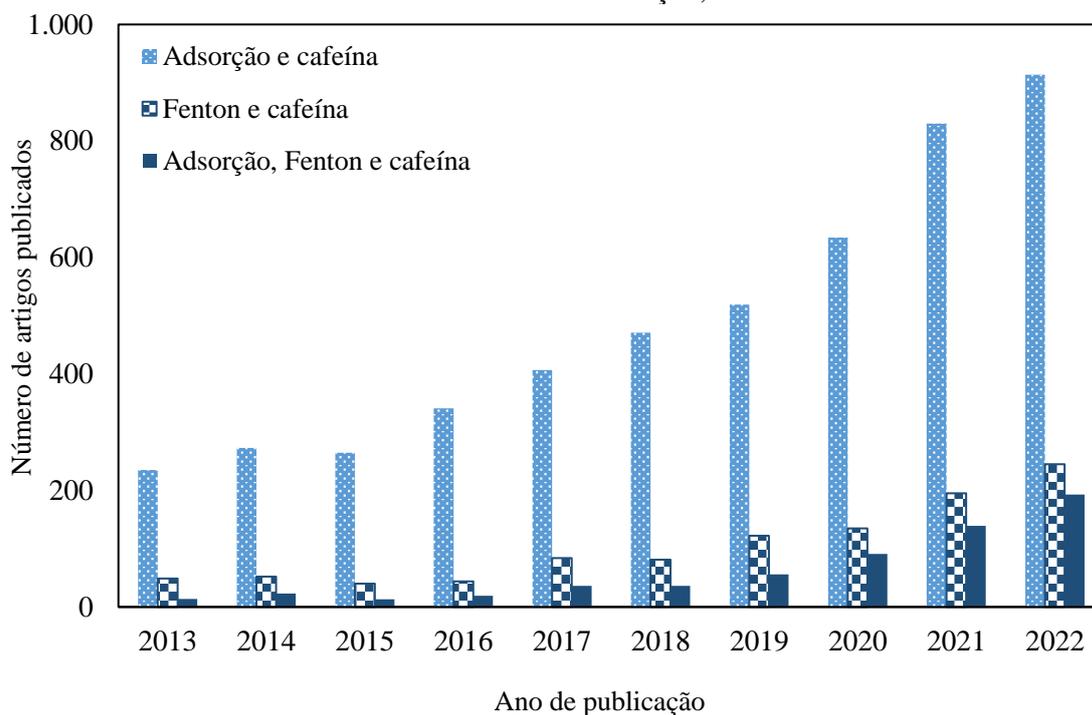
que a eficiência do processo depende diretamente da capacidade de regeneração do adsorvente e sua alta capacidade de remoção do contaminante.

Os POAs como ozonização, Fenton, fotocatalise e irradiação ultrassônica usam radicais hidroxila ou sulfato para degradar poluentes orgânicos em meio aquoso e são considerados tecnologias limpas. Os produtos da reação são geralmente CO₂, H₂O e compostos mais oxidados que seus precursores (DE ALMEIDA *et al.*, 2021). A maioria dos sistemas avançados baseados em oxidação são processos altamente eficientes, mas requerem altos custos operacionais e de manutenção. Nas técnicas baseadas em Fenton, o maior custo está associado à eletricidade e manuseio de reagentes químicos (PARIDA *et al.*, 2021).

Sönmez *et al.* (2022) estudaram a remoção de carbamazepina, cafeína e paracetamol em água de torneira. Os autores variaram as concentrações iniciais dos reagentes de ferro e de peróxido de hidrogênio e as concentrações iniciais dos contaminantes, sendo que nas condições experimentadas, as melhores eficiências de remoção obtidas foram de 99,77% para a carbamazepina, de 99,66% para a cafeína e de 99,11% para o paracetamol. Como investigado pelos autores, a reação Fenton é uma alternativa prática para a mineralização de produtos farmacêuticos em recursos de água potável e pode ser usado de forma eficiente na degradação desses compostos. Salienta-se que para alcançar uma operação eficiente, deve-se dimensionar as concentrações adequadas de peróxido de hidrogênio e ferro para que a produção de radicais hidroxila seja favorecida.

Em síntese, entre as técnicas avançadas de remoção de cafeína, a adsorção se destaca por ser um processo simples, prático e econômico quando dimensionado corretamente. Além disso, devido as suas propriedades oxidantes e custo relativamente baixo, os POAs podem ser empregados de forma combinada com a adsorção a fim de promover resultados melhores do que as técnicas isoladas. A reação Fenton, por exemplo, pode ser aplicada de forma combinada ao processo de adsorção, promovendo, ao mesmo tempo, a degradação do contaminante e a regeneração do sólido adsorvente saturado, através da degradação das moléculas adsorvidas nos sítios de adsorção (DE CARVALHO *et al.*, 2022). Nesse contexto, para melhor entendimento do cenário atual para a pesquisa proposta, a Figura 3 apresenta a evolução do número de artigos publicados na plataforma ScienceDirect entre 2013 e 2022 a acerca dos processos de adsorção e de reação Fenton para a cafeína.

Figura 3 - Evolução do número de artigos publicados na plataforma ScienceDirect entre 2013 e 2022 com os termos: adsorção, cafeína e Fenton



Fonte: ScienceDirect, 2023.

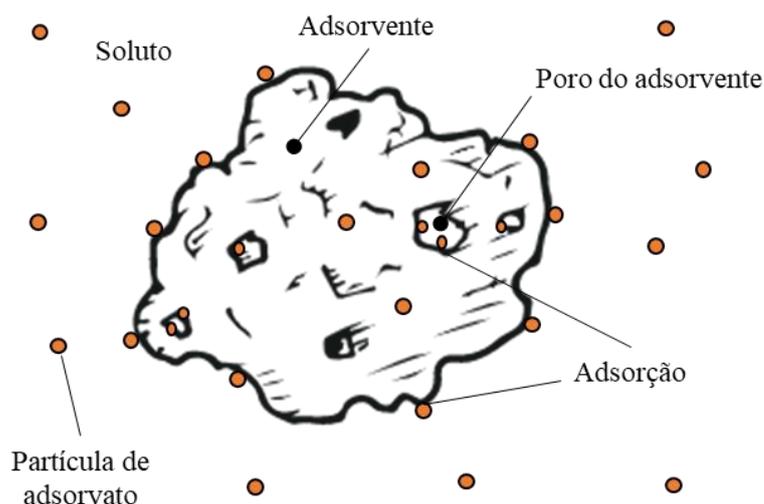
Através da Figura 3 percebe-se que o número de pesquisas acerca do tema de remoção de cafeína por meio do processo de adsorção está em crescimento desde o ano de 2015. A escolha crescente pela utilização de adsorção na remoção desse contaminante pode ser explicada pela sua simplicidade operacional, baixo custo e ausência de formação de lodo (ZHUO *et al.*, 2017), além da possibilidade de otimização da técnica para tempos de reação menores que os demandados pelas técnicas convencionais. Na última década, simultaneamente ao desenvolvimento expressivo de técnicas de adsorção para remoção de cafeína, observa-se um crescimento mais brando de pesquisas relacionadas a remoção desse contaminante através da técnica de reação Fenton. A menor disponibilidade de estudos nesse último tema pode ser relacionado as desvantagens da técnica como o consumo rápido de Fe^{2+} em relação à sua taxa de regeneração (HE *et al.*, 2016), o que aumenta os custos de reagentes; a possibilidade de formação de lodo (HE *et al.*, 2016), o que requer um tratamento adicional após o processo como filtração; e a faixa de pH limitada de operação em pH de 2,5 a 3 (DE ALMEIDA *et al.*, 2021), o que requer maior investimentos em reagentes e em controle de processo. No entanto, quando consegue-se superar essas desvantagens, a reação Fenton torna-se atrativa devido a facilidade de implementação e operação, alta eficiência e baixo custo de reagentes (NIDHEESH & GANDHIMATHI, 2012). Isso explica o porquê mesmo em menor quantidade, o número de pesquisas com esse último tema tem aumentado. Além disso, conforme mostra a Figura 3, a

técnica de Fenton já vem sendo comentada em aproximadamente 20% dos estudos científicos sobre adsorção de cafeína atualmente, o que mostra o potencial do estudo das duas técnicas para a remoção de cafeína. Por fim, salienta-se que não foram encontrados estudos na literatura sobre a utilização das técnicas de adsorção e Fenton de forma combinada, conforme proposto pela presente pesquisa, para a remoção de cafeína em solução aquosa.

3.2 ADSORÇÃO

Diante de suas particularidades, a adsorção é capaz de reduzir a concentração de compostos indesejados, possibilitando eficientes tratamentos de água em indústrias e estações de tratamento de água. A adsorção é uma operação unitária de transferência de massa, a qual envolve a transferência e distribuição de substâncias presentes em fluidos líquidos ou gasosos na superfície de certos sólidos, promovendo a separação dos componentes desses fluidos. As espécies de interesse inicialmente estão em solução, a qual é chamada de soluto, após contato com o adsorvente esses elementos se acumulam na superfície do material e são nomeados de adsorvatos ou adsorbatos e a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula denomina-se adsorvente. (BALTRÉNAS & BALTRÉNAITĖ, 2020; GHAEDI *et al.*, 2021; PERRY *et al.*, 2019; SINGH & VERMA, 2019). A Figura 4 ilustra o fenômeno de adsorção.

Figura 4- Ilustração da operação de adsorção



Fonte: Autora, 2023.

A separação de espécies através da adsorção é fundamentada pelos mecanismos estérico, de equilíbrio e cinético. O mecanismo estérico controla o transporte difusivo através de forças repulsivas (RUTHVEN, 2008); o mecanismo de equilíbrio se refere à capacidade do sólido em acomodar as diferentes espécies dos adsorvatos; e o mecanismo cinético embasa-se

nas diferentes difusividades que os compostos de interesse apresentam quando adsorvidos nos poros (DO, 1998). Ou seja, os fatores que influenciam a adsorção são: as propriedades do adsorvente (área superficial, tamanho do poro, densidade, hidrofobicidade e composição química), as propriedades do adsorvato (polaridade, tamanho da molécula, solubilidade e pH), a temperatura do sistema e o pH do meio (GHAEDI *et al.*, 2021; PERRY *et al.*, 2019; SINGH & VERMA, 2019).

As superfícies adsorventes normalmente caracterizam-se como física e/ou quimicamente heterogêneas, de forma que a energia de ligação pode variar em larga escala de um ponto do adsorvente a outro. Diante disso, quando o objetivo é promover a separação de espécies de forma temporária, deve-se buscar a adsorção física ou fisissorção, a qual envolve forças de van der Waals (força intermolecular fraca) e possibilita a regeneração do processo. Por outro lado, quando não se tem a pretensão de separação temporária das espécies, pode-se promover a adsorção química ou quimissorção, a qual compreende a ligação química entre o composto de interesse e o adsorvente, prejudicando a capacidade de regeneração do processo (GHAEDI *et al.*, 2021; PERRY *et al.*, 2019; RUTHVEN, 2008). A Tabela 5 descreve características específicas para processos de adsorção física e adsorção química.

Tabela 5 – Comparação entre adsorção física e adsorção química

Parâmetro	Adsorção física	Adsorção química
Classificação	Não específica	Altamente específica
Adsorvente	Formação de mono ou multicamadas, sem a dissociação das espécies.	Formação monocamada, podendo envolver dissociação das espécies.
Calor de adsorção (Entalpia)	10 – 40 kJ mol ⁻¹ (calor de condensação)	40 – 400 kJ mol ⁻¹ (calor de reação)
Reação	Reversível caracterizada por Forças de van der Waals	Irreversível caracterizada por ligação química (covalente) entre as espécies e adsorvente
Velocidade de reação	Rápida	Pode ser lenta
Temperatura	Ocorre em baixas temperaturas	Ampla faixa de temperaturas

Fonte: Adaptado de GHAEDI *et al.*, 2021.

3.2.1 Sólidos adsorventes

Os adsorventes são materiais obtidos de fontes naturais ou sintéticas, compostos por estrutura amorfa ou microcristalina, utilizados no processo de adsorção para separação de espécies de interesse. A seleção do adsorvente adequado a cada processo depende de variáveis como a busca por uma alta capacidade, isoterma favorável e alta seletividade para o caso de um

sistema não regenerativo; e alta capacidade, seletividade, mas necessidade de regeneração econômica para um sistema regenerativo. Demais fatores como a estabilidade mecânica e química, características do processo de transferência de massa e custo do método são importantes para a seleção do adsorvente (PERRY *et al.*, 2019; SINGH & VERMA, 2019).

Com relação a porosidade dos adsorventes, a Tabela 6 mostra a classificação de tamanho de poros, especialmente para adsorventes amorfos, determinada pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC). A adsorção quando ocorre em microporos é caracterizada pela atração da espécie de interesse às paredes opostas do poro, as quais são muito próximas devido ao seu pequeno tamanho, explicando os bons resultados de adsorção devido a sobreposição das energias potenciais das paredes. Nos mesoporos ocorre a condensação capilar e observa-se normalmente ciclos de histerese, ou seja, os pares de uma isoterma de adsorção e de dessorção são diferentes. Já, os macroporos são caracterizados por poros grandes que impossibilitam o mapeamento da isoterma devido às pressões relativas, sendo que para adsorção em fase gasosa, eles não são preenchidos de adsorvato até que a fase gasosa fique saturada (GHAEDI *et al.*, 2021; PERRY *et al.*, 2019).

Tabela 6 - Classificação do tamanho dos poros

Tipo	Diâmetro do poro (d)
Microporo	$d < 2 \text{ nm}$
Mesoporo	$2 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$
Macroporo	$d > 50 \text{ nm}$

Fonte: GHAEDI *et al.*, 2021.

Diversos adsorventes têm sido utilizados para remoção de cafeína de soluções aquosas, entre eles, adsorventes de natureza orgânica como carvão ativado (DÁVILA *et al.*, 2021; DE OLIVEIRA, 2022; GIL *et al.*, 2018; KAUR *et al.*, 2018), grafeno (YANG & TANG, 2016) e biossorventes (BACHMANN *et al.*, 2023; PORTINHO *et al.*, 2017); adsorventes de natureza inorgânica como argila sintética (NUNES *et al.*, 2022) e adsorventes de natureza mista como os compósitos (DELHIRAJA *et al.*, 2019; LESSA *et al.*, 2018). Cada adsorvente apresenta propriedades específicas e pode gerar diferentes interações físico-químicas quando em contato com o poluente. Essas características particulares dos adsorventes são um desafio para a viabilização do processo de adsorção, visto que para desenvolver um processo econômico, precisa-se garantir as melhores condições de remoção utilizando sólidos adsorventes de baixo custo e alta capacidade de remoção (NUNES *et al.*, 2022). A Tabela 7 mostra alguns trabalhos publicados na literatura internacional utilizando diferentes adsorventes para remoção de cafeína das águas, incluindo os parâmetros ótimos encontrados pelos autores.

Tabela 7 – Estudos de adsorção para remoção de cafeína empregando diferentes adsorventes, onde q_{\max} é capacidade máxima de adsorção, C_{ads} é a concentração de sólido na solução de cafeína e t é o tempo de contato ótimo.

Adsorvente	Remoção (%)	q_{\max} (mg g ⁻¹)	Referência			Referência
			pH	C_{ads} (g L ⁻¹)	t (min)	
Argila sintética	>90	100 - 120	4	5,0	20	Nunes <i>et al.</i> , 2022
Biossorvente de resíduo de cervejaria	97,06	1,95	Natural	10,0	60	Bachmann <i>et al.</i> , 2023
Carvão ativado de engaço de uva	96,4	916,68	4	1,0	30	Portinho <i>et al.</i> , 2017
Carvão ativado em pó comercial	~50	51,8	6,2	10,0	180	Kaur <i>et al.</i> , 2018
Carvão ativado granular comercial	-	88	6	1,0	120	Gil <i>et al.</i> , 2018
Carvão ativado granular comercial	88	193,27 ^a	Natural	8,0	60	Dávila <i>et al.</i> , 2021
Carvão ativado granular comercial	>96	23,59	6	10,0	120 ^a	De Oliveira, 2022
Compósito de quitosana e resíduos de café	>60	8,66	6	0,5	60	Lessa <i>et al.</i> , 2018
Compósitos à base de óxido de grafeno	98,8	14,8	7	0,5	480	Delhiraja <i>et al.</i> , 2019
Grafeno	-	22,73	6,4	0,1	120	Yang & Tang, 2016

Fonte: Autora, 2023.

^a Valor para a temperatura de 25°C.

O carvão ativado destaca-se por sua alta porosidade e área superficial que oferecem altas capacidade de adsorção e remoção em diversas aplicações industriais como filtração em fase líquida e gasosa, purificação de ar e água e separação de espécies. Além disso, o carvão ativado pode ser derivado de diferentes precursores como plantas, animais ou fontes petroquímicas. No entanto, suas propriedades básicas como distribuição do tamanho dos poros, área superficial, dureza e teor de cinzas, podem variar dependendo dos tipos de precursores, do processo de fabricação e das condições operacionais e essa variabilidade pode afetar o desempenho do adsorvente em determinadas aplicações. Apesar das desvantagens mencionadas, o carvão ativado continua sendo uma escolha acessível devido à sua eficácia e ampla aplicabilidade (SINGH & VERMA, 2019).

Nunes *et al.* (2022) investigaram a capacidade da laponita, uma argila sintética, em remover cafeína de uma solução aquosa por adsorção. A laponita é uma argila sintética que pode ser obtida comercialmente e que tem uma estrutura que favorece a deposição de componentes entre camadas. Quando presente em água esfolia facilmente e adquire uma estrutura de discos sobrepostos em camadas. Ao utilizar esse material como sólido adsorvente na remoção de cafeína, ele mostrou-se promissor. Os autores alcançaram o equilíbrio de adsorção em 20 minutos, entretanto, obtiveram remoções maiores que 90% a partir de 1 minuto quando utilizado pH 4 e dosagem de laponita de 5 g L^{-1} . Além disso, os autores estudaram a termodinâmica do processo, o qual mostrou-se espontâneo, exotérmico e governado em sua maioria pela fisissorção.

Bachmann *et al.* (2023) sintetizaram e caracterizaram adsorventes de baixo custo a partir de resíduo de cervejaria para remover diversos poluentes de forma individual, incluindo a cafeína. O pH_{PZC} dos materiais desenvolvidos variou entre 5,58 e 7,89, o que auxiliou na adsorção de cafeína e, após os experimentos de adsorção, comprovou que o adsorvente sintetizado é um adsorvente com potencial na remoção desse poluente. Os autores obtiveram remoção de 97,06% utilizando os parâmetros ótimos de 10 g L^{-1} de dosagem de sólido, pH natural e 60 minutos. No entanto, embora o estudo tenha alcançado alta remoção, conforme visto na Tabela 7, o valor de q_{max} é inferior aos obtidos pelos outros adsorventes e quando comparado principalmente com o carvão ativado comercial essa diferença é mais significativa. Essa discrepância pode ser explicada pelas propriedades físico-químicas dos adsorventes obtidos de resíduo de cervejaria serem menos favoráveis à adsorção da cafeína.

Portinho *et al.* (2017) desenvolveram adsorventes a base de engaço de uva, um resíduo do processo de industrialização da uva, para adsorção de cafeína de solução aquosa. Os autores estudaram a aplicação da matéria-prima como adsorvente de forma cru, modificando-a com ácido fosfórico e

transformando-a em carvão ativado. O carvão ativado obtido a partir do engaço de uva foi o adsorvente que apresentou maior porcentagem de remoção de cafeína, sendo as melhores condições em pH 4,0, tempo de contato de 30 min e capacidade máxima de adsorção igual a 916,7 mg g⁻¹. A maior eficiência obtida para o carvão ativado pode ser explicada devido ao seu método de preparação resultar em alta superficial e elevado volume de microporos quando comparados aos valores obtidos para os outros dois adsorventes.

Kaur *et al.* (2018) estudaram a remoção de cafeína de solução aquosa através de um carvão ativado comercial em pó, o qual é usado especificamente para adsorção farmacêutica. Nesse estudo foram atingidos valores de q_{\max} de 51,8 mg g⁻¹ e os parâmetros ótimos de operação encontrado pelos autores foram pH de 6,2, dosagem de adsorvente de 10 g L⁻¹ e tempo de contato de 180 min. A capacidade de adsorção diminuiu com o aumento da dosagem do adsorvente, devido à superlotação de partículas adsorventes, que acabaram sobrepondo os sítios de adsorção.

Lessa *et al.* (2018) desenvolveram um adsorvente compósito a partir de resíduos de borra de café combinados com quitosana e poli álcool vinílico. A adsorção de cafeína pelo compósito foi favorecida para pHs maiores que 3 com maior velocidade nos 30 primeiros minutos de tempo de contato. O equilíbrio de adsorção foi alcançado em 60 minutos de reação. Os autores evidenciaram que para temperatura de reação de 55 °C a adsorção da cafeína não foi espontânea, provavelmente porque a molécula do poluente apresentou maior solubilidade em água e as interações do solvente com o adsorvato prejudicaram sua adsorção no compósito sintetizado.

Delhiraaja *et al.* (2019) sintetizaram e caracterizaram um compósito de óxido de grafeno com incorporação de carvão ativado e quitosana para remoção de produtos farmacêuticos, incluindo a cafeína, de soluções aquosas. Os autores alcançaram uma remoção de 98,8% de cafeína nas condições experimentais de 480 minutos, pH 7 e dosagem de adsorvente de 0,5 g L⁻¹. Os resultados mostraram que o material compósito tem estabilidade estrutural capaz de gerar remoções altas para vários contaminantes emergentes. Entretanto, conforme pode ser visto na Tabela 7, o tempo ótimo de contato obtido nesse estudo é superior aos demais trabalhos, o que pode inviabilizar sua utilização em processos que necessitem tempos de contato menores.

Yang e Tang (2016) estudaram o desempenho do grafeno na adsorção de ésteres e produtos farmacêuticos, incluindo a cafeína, de águas residuais municipais. A cafeína estava enquadrada no grupo de contaminantes emergentes com frequência de detecção acima de 92% em um monitoramento realizado em Taiwan. A eficiência ótima alcançada pelos autores foi de 89% e q_{\max} de 22,73 nas condições experimentais de 0,1 g L⁻¹ de dosagem de adsorvente e 12 h de tempo de contato. Diante disso, os autores evidenciaram que as altas eficiências de remoção

obtidas pela utilização de grafeno como adsorvente se deve a sua maior hidrofobicidade em comparação com a dos produtos farmacêuticos estudados. Entretanto, enfatizaram que são necessários estudos para entender melhor os mecanismos de adsorção envolvidos nesse sistema.

3.2.1.1 Carvão ativado

O carvão ativado normalmente é obtido pela decomposição térmica de materiais ricos em carbono seguido pela ativação com vapor ou dióxido de carbono a temperaturas entre 700 e 1000 °C (SINGH & VERMA, 2019). Sua estrutura é caracterizada por poros internos bem desenvolvidos devido a orientação aleatória de microcristalitos elementares de grafite que formam os espaços vazios entre os cristais. A distribuição do tamanho dos poros e o volume total dos poros são sensíveis às condições iniciais de pirólise e aos procedimentos de ativação. As faixas típicas de tamanho dos poros estão mostradas na Tabela 8, porém a partir de procedimentos especiais é possível sintetizar carvões ativados com maior porosidade, área superficial e capacidade de adsorção (SINGH & VERMA, 2019; GHAEDI *et al.*, 2021), visto que a natureza e a concentração de diferentes grupos funcionais na superfície podem melhorar o desempenho do carvão ativado na remoção de contaminantes específicos (BHATNAGAR *et al.*, 2013).

Tabela 8- Tamanho de poros característicos de carvões ativados

Parâmetro	Microporo	Mesoporo	Macroporos
Diâmetro (Å)	< 20	20 - 500	> 500
Volume do poro (cm ³ g ⁻¹)	0,15 - 0,5	0,02 - 0,1	0,2 - 0,5
Área superficial (m ² g ⁻¹)	100 - 1000	10 - 100	0,5 - 2
Densidade da partícula (g cm ⁻³)		0,6 - 0,9	
Porosidade		0,4 - 0,6	

Fonte: Adaptado de RUTHVEN, 1984.

O carvão ativado é utilizado na remoção de uma variedade de poluentes na esfera ambiental, devido a sua elevada área superficial e porosidade, além da série de grupos funcionais presentes em sua superfície (BHATNAGAR *et al.*, 2013). Na literatura encontra-se diversos estudos sobre a remoção de cafeína de soluções aquosas utilizando esse sólido como material adsorvente (DÁVILA *et al.*, 2021; DE OLIVEIRA, 2022; GIL *et al.*, 2018; SOTELO *et al.*, 2012), pois geralmente o carvão ativado fornece um bom desempenho cinético e é capaz de adsorver de forma eficiente moléculas maiores, como os compostos orgânicos (RIGUETO *et al.*, 2020).

De Oliveira (2022) estudou a adsorção de cafeína em carvão ativado granular comercial para diferentes temperaturas de processo. As melhores condições para remoção de cafeína foram pH de 6, dosagem de adsorvente de 10 g L^{-1} e 160 min de tempo de contato, de modo que nessas condições a autora alcançou uma remoção acima de 96% na temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Os resultados obtidos pela autora confirmam que o processo de adsorção é uma alternativa viável para a remoção de poluentes emergentes como a cafeína e que pode ser utilizado para o tratamento terciário de águas e efluentes contendo cafeína.

Gil *et al.* (2018) estudaram a adsorção de contaminantes emergentes, incluindo a cafeína, em solução aquosa usando carvão ativado comercial granular como adsorvente. A capacidade de adsorção máxima da cafeína encontrada foi de $2,5 \text{ mg g}^{-1}$, sendo os parâmetros ótimos o tempo de contato de 40 minutos, dosagem de adsorvente de 5 g L^{-1} , concentração da solução de cafeína de 15 mg cm^{-3} e pH 6. Os autores demonstram através da análise dos dados que a capacidade de adsorção de todos os contaminantes estudados (cafeína, ácido clofíbrico, diclofenaco, ácido gálico, ibuprofeno e ácido salicílico) no carvão ativado foi semelhante, visto que eles apresentam estrutura química e peso molecular semelhantes. Isso demonstra a versatilidade do carvão ativado em adsorver diferentes compostos, visto que em um efluente real existem vários contaminantes presentes e utilizar um adsorvente com capacidade de remoção eficiente para diversos compostos é essencial.

Sotelo *et al.* (2012) investigaram a remoção de cafeína de efluente sintético e de efluente real de uma estação de tratamento de esgoto municipal através do processo de adsorção em batelada utilizando carvão ativado como adsorvente. As capacidades de adsorção foram estudadas na faixa de temperatura de $30 - 65 \text{ }^\circ\text{C}$ e na faixa de pH de 3 a 9, sendo que os parâmetros ótimos foram a temperatura de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ e o pH 3. A capacidade de adsorção no equilíbrio encontrada para a cafeína foi de 270 mg g^{-1} , sendo o estado de equilíbrio alcançado após 3 dias. Parâmetros como dosagem de adsorvente e concentração de cafeína na solução inicial não foram detalhados no trabalho, o que auxiliaria no estudo mais aprofundado sobre o longo período até atingir o equilíbrio.

Ramézani *et al.* (2023) aprofundaram o comportamento do agrupamento da cafeína na sua adsorção em carvão ativado através de simulações matemáticas e experimentos laboratoriais. Dentre os resultados, os autores indicam que a estrutura do carvão ativado como o volume de poros e a carga parcial da sua superfície têm um grande impacto nas propriedades de adsorção da cafeína. Ou seja, o emprego de diferentes matérias-primas no desenvolvimento de carvões ativados deve ser estudado de forma aprofundada, visto que podem originar

adsorventes com diferentes propriedades físico-químicas, sendo responsável por uma menor remoção de cafeína das águas.

Danish *et al.* (2021) sintetizaram um carvão ativado a partir de Acácia mangium e empregaram um delineamento composto central rotativo de metodologia de superfície de resposta para otimizar a capacidade de adsorção do adsorvente para a cafeína. O adsorvente desenvolvido apresentou um pH_{PCZ} de 2,25 que somado a sua capacidade negativa de ligação a prótons favoreceu a adsorção das moléculas de cafeína, visto que em pH da solução maior que 2,25 ocorreu a dissociação do próton da superfície do carvão ativado. Nesse estudo a capacidade máxima de remoção obtida foi de $29,2 \text{ mg g}^{-1}$ nas condições experimentais de pH igual a 7,6, tempo de contato de 61 min, dosagem de adsorvente de 3 g L^{-1} e concentração inicial de cafeína de 100 mg L^{-1} .

Oliveira *et al.* (2022) desenvolveram carvão ativado a partir de resíduos de folha de coco para utilização como adsorvente na remoção de cafeína de solução aquosa. O adsorvente sintetizado apresentou pH_{PCZ} de 7,9, valor bem próximo aos obtidos em carvões ativados comerciais. A capacidade teórica máxima atingida foi de $73,83 \text{ mg g}^{-1}$ nas condições experimentais de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ e 40 min de tempo de contato, comprovando que as condições validadas para esse adsorvente se assemelham a parâmetros ótimos entrados para carvões ativados comerciais conforme indicado na Tabela 7.

Oni *et al.* (2021) estudaram a remoção de cafeína de solução aquosa através de carvão ativado produzido a partir de velvet tamarindo, uma fruta nigeriana. Dentre as condições experimentadas, o sistema apresentou maior remoção de cafeína ($72,6 \text{ mg g}^{-1}$) em pH 6, tempo de contato de 40 min e dosagem de adsorvente de 10 g L^{-1} , comprovando que o adsorvente pode ser uma alternativa econômica e eficiente na remoção de cafeína de águas residuais.

Medina *et al.* (2021) verificaram a capacidade de um carvão ativado comercial obtido de cascas de amendoim na adsorção de produtos farmacêuticos, incluindo a cafeína. O processo de adsorção da cafeína mostrou-se independente para a variável pH com capacidade máxima de adsorção de $0,63 \text{ mmol g}^{-1}$. Além disso, os autores verificaram que para os fármacos estudados (diclofenaco e cafeína) não houve competição entre as moléculas, mas sim uma substância favoreceu a adsorção da outra, quando comparado à competição pura. A não existência de competição entre os fármacos indica a versatilidade da utilização de carvão ativado na adsorção de cafeína.

3.2.2 Adsorção em batelada

Os experimentos de bancada em batelada permitem a determinação de parâmetros importantes como equilíbrio, cinética e termodinâmica do processo de adsorção para posterior aplicação do processo de batelada em larga escala. As principais variáveis operacionais determinadas e estudadas nos processos em batelada são pH, massa do adsorvente, temperatura e tempo de contato (PERRY *et al.*, 2019; GHAEDI *et al.*, 2021).

3.2.2.1 Influência do pH

O pH é um fator importante que determina o grau de distribuição das espécies químicas na superfície do adsorvente, de modo que as cargas da superfície regem a intensidade do efeito do pH no sistema (GHAEDI *et al.*, 2021). As cargas da superfície do adsorvente dependem da sua composição e das características da superfície (OLIVEIRA *et al.*, 2020), sendo que a carga pode ser avaliada através do ponto de carga zero (pHpzc) do sólido. A determinação do pHpzc permite prever a ionização de grupos funcionais de superfícies e sua interação com espécies de interesse em solução. O pHpzc é o valor em que a carga líquida do adsorvente é nula e quando o pH da solução é igual ao pHpzc a quantidade adsorvida de íons H^+ e OH^- é igual. Para valores de pH inferiores ao pHpzc, a carga superficial do adsorvente torna-se positiva devido a maior concentração do íon hidrônio em solução e a adsorção de ânions é favorecida; já, para valores de pH superiores ao pHpzc, a carga superficial do adsorvente torna-se negativa devido a maior concentração de íons hidroxila em solução e a adsorção de cátions é favorecida (SINGH & VERMA, 2019).

Conforme relatado por Bachmann *et al.* (2021), vários estudos utilizam o pH natural da solução de cafeína nos experimentos de adsorção, visto que o pH geralmente tem pouco efeito na adsorção de cafeína para diferentes adsorventes carbonáceos como biochar (PORTINHO *et al.*, 2017), nanotubo de carbono (SOTELO *et al.*, 2012), nanofibra de carbono (SOTELO *et al.*, 2012) e carvão ativado granular (DE OLIVEIRA, 2022).

De acordo com Ravi *et al.* (2020), a adsorção de cafeína demonstra relativa consistência na faixa de pH de 5 a 8. A molécula de cafeína contém vários átomos de nitrogênio com pares de elétrons isolados, resultando em uma carga negativa. O meio ácido garante que o pH permaneça abaixo da alta constante de dissociação da cafeína ($pK_a = 10,4$), favorecendo a adsorção. Além disso, o pH_{PCZ} do CAG está geralmente na faixa de 7 a 8 (DE CARVALHO *et al.*, 2022; DE OLIVEIRA, 2022), o que significa que em pHs menores a essa faixa a superfície do sólido tem carga positiva e favorece a adsorção de ânions

como a molécula de cafeína. Em um meio mais alcalino, onde os íons hidroxila estão presentes em concentrações mais elevadas, eles tendem a competir com a cafeína pela sorção nos sítios ácidos do adsorvente. Vale destacar que a cafeína é considerada um eletrólito fraco e pode ser repelida pela superfície carregada positivamente de certos adsorventes. No entanto, em situações desse tipo, a adsorção é mais favorável em pHs mais ácidos, devido aos efeitos não eletrostáticos resultantes das interações por pontes de hidrogênio entre as moléculas de cafeína e os grupos carboxila presentes na superfície do adsorvente à base de carbono (BACHMANN *et al.*, 2021).

3.2.2.2 Influência da concentração do adsorvente

Os experimentos de efeito da concentração do adsorvente auxiliam no entendimento do comportamento do sistema conforme aumenta-se a dosagem do adsorvente, visto que normalmente a remoção de poluente é proporcional ao aumento de sólido adsorvente no sistema (NASCIMENTO, 2020). Entretanto, o excesso de adsorvente no meio pode dificultar a estabilização das moléculas adsorvidas na superfície do sólido devido a sobreposição de sítios ativos no sistema. Dessa forma, esses experimentos são importantes para definição da quantidade ideal de sólido a ser utilizada nos ensaios de adsorção a fim de otimizar a remoção do poluente (YAGUB *et al.*, 2014).

3.2.3.3 Influência do tempo de contato

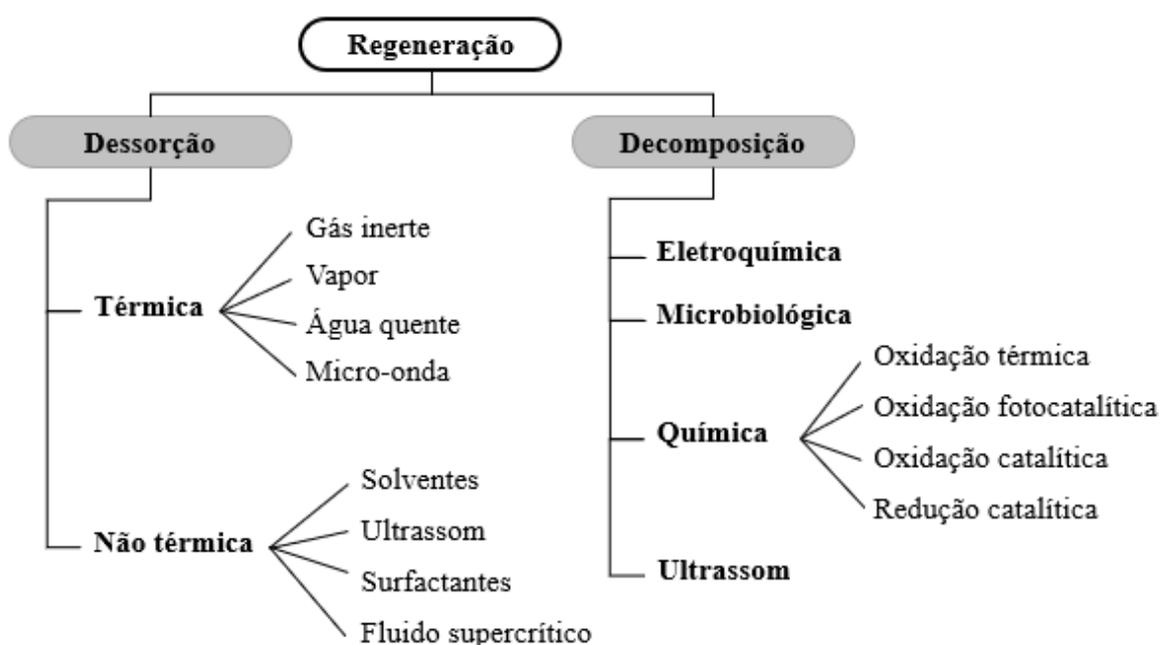
O tempo de contato representa o período em que efetivamente ocorre o contato entre o adsorvente e o adsorvato, sendo seu ponto ótimo o momento em que o sistema atinge o equilíbrio (GHAEDI *et al.*, 2021). Estudos relatam que o aumento do tempo de contato favorece a quantidade adsorvida até determinado ponto e, na maioria dos casos, permanece constante depois (SASAKI *et al.*, 2014). Como resultado, a adsorção inicial pode ser atribuída à disponibilidade de muitos sítios de adsorção vazios e à medida que o adsorvato é adsorvido nos sítios de adsorção, o número de sítios diminui e a velocidade de reação diminui (GHAEDI *et al.*, 2021). Diante disso, o tempo de equilíbrio depende fundamentalmente das demais variáveis de processo já mencionadas, além de ser um parâmetro importante na determinação do comportamento cinético da adsorção através da representação da adsorção de solutos dentro de um período de contato em várias condições experimentais (NASCIMENTO, 2020).

3.2.3 Regeneração

O principal objetivo da regeneração é eliminar os poluentes adsorvidos, a fim de restaurar a capacidade de adsorção original do sólido adsorvente. Esse processo pode ser

realizado por meio de duas abordagens distintas. A primeira consiste na regeneração baseada unicamente na dessorção dos compostos adsorvidos, sem reações químicas do carvão ativado, exigindo apenas o transporte de massa de uma fase (a superfície do carvão ativado) para outra. A segunda abordagem aborda a regeneração por meio da decomposição dos poluentes adsorvidos no carvão ativado, envolvendo reações de decomposição que podem resultar na mineralização completa dos poluentes (ZANELLA *et al.*, 2014). A Figura 5 ilustra de forma esquemática as diferentes rotas das principais técnicas de regeneração, divididas em dois grupos: dessorção e decomposição.

Figura 5 - Técnicas de regeneração de carvão ativado



Fonte: Adaptado de ZANELLA *et al.*, 2014.

Os métodos de regeneração por dessorção são utilizados para tratar carvões ativados contaminados com compostos orgânicos e inorgânicos. O principal objetivo desses métodos é alcançar um processo fácil e rápido, com eficiência na recuperação da capacidade de adsorção do carvão ativado e dos compostos adsorvidos em sua superfície. No entanto, é difícil alcançar uma dessorção completa do adsorvato durante esse processo, visto que uma parte do adsorvato pode passar por transformações químicas na superfície do carbono, como polimerização e reações com produtos secundários desenvolvidos durante a regeneração. Embora a regeneração por dessorção não seja um processo totalmente reversível, essa abordagem, quando dimensionada corretamente, possibilita a geração do poluente em uma quantidade menor, o qual posteriormente pode ser depositado em fase sólida sem a necessidade de disposição em corpo d'água.

Portanto, o processo não é totalmente reversível e essa abordagem não é considerada uma tecnologia adequada, pois apenas adia a emissão dos poluentes, ou requer o tratamento adicional do composto do efluente por adsorção e dessorção em outro meio (ZANELLA *et al.*, 2014).

As rotas de regeneração por dessorção podem ser divididas em térmicas e não térmicas. A regeneração térmica pode envolver a aplicação de altas temperaturas na presença de gases inertes, vapor e água quente (GUO & DU, 2012; HUANG *et al.*, 2022; LARASATI *et al.*, 2021) e o aquecimento a nível molecular no caso de irradiação por micro-ondas (GAGLIANO *et al.*, 2021). A primeira prática apresenta desvantagens como o aumento da demanda de energia devido às altas temperaturas empregadas e a perda de uma quantidade de carvão estimada entre 5 e 12% devido ao atrito e lavagem durante a regeneração (GUO & DU, 2012; HUANG *et al.*, 2022; LARASATI *et al.*, 2021), enquanto a técnica de regeneração por micro-ondas apresenta potencial por apresentar reações térmicas rápidas e homogêneas (GAGLIANO *et al.*, 2021). No caso das rotas de regeneração não térmicas, a dessorção por solventes é baseada na mudança de pH perto da superfície do carvão ativado, promovendo desequilíbrio entre a superfície e a forma ionizada do adsorvato, tornando o processo de adsorção desfavorável (LARASATI *et al.*, 2021), ou na exposição do carvão ativado com um solvente orgânico que tem maior afinidade pela superfície do adsorvente do que os compostos adsorvidos, transferindo-os da superfície para o solvente. Os processos de regeneração utilizando um fluido supercrítico na etapa de dessorção, como o CO₂ supercrítico, promovem um menor consumo de energia e menor perda de carbono em comparação aos processos de regeneração térmica (NAJAFI *et al.*, 2022). Já, a regeneração com surfactantes promove a dessorção através do uso de soluções concentradas de tensoativos para dessorver os adsorbatos da superfície do carvão ativado e solubilizá-los em micelas na solução regenerante (ZANELLA *et al.*, 2014).

Por outro lado, os métodos de regeneração por decomposição objetivam a transformação dos contaminantes adsorvidos em subprodutos menos tóxicos ou mineralização deles completamente (ZANELLA *et al.*, 2014). Esses métodos podem ser divididos em quatro grupos: métodos eletroquímicos (SANTOS *et al.*, 2022), microbiológicos (JAIN & SINGH, 2022), químicos (SÖNMEZ *et al.*, 2022) e de ultrassom (FU *et al.*, 2020). A regeneração eletroquímica refere-se à regeneração de um adsorvente saturado colocado dentro de uma célula eletrolítica contendo uma solução eletrolítica à qual é aplicada um potencial (SANTOS *et al.*, 2022). A regeneração biológica biodegrada poluentes adsorvidos através de

mecanismos de reações exoenzimáticas e de dessorção do substrato sorvido devido ao gradiente de concentração entre a superfície do substrato do adsorvente e a fase líquida (JAIN & SINGH, 2022). O ultrassom atua através do fenômeno da cavitação e cria condições que podem quebrar as ligações químicas da H₂O e gerar espécies altamente reativas, que juntamente com o vórtice, atacam os poluentes orgânicos presentes no meio (FU *et al.*, 2020). Já os métodos de regeneração química ou POAs podem envolver a mineralização completa das espécies adsorvidas em CO₂ e água ou a transformação de moléculas complexas em compostos mais simples que são menos perigosos, solúveis em água ou mais degradáveis. Os POAs são tecnologias com grande potencial na regeneração de carvões ativadas saturadas com uma grande variedade de compostos orgânicos através da produção altamente seletiva de oxidantes como os radicais hidroxila (ZANELLA *et al.*, 2014).

3.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os processos oxidativos avançados são considerados tecnologias limpas para o tratamento de águas e aplicam o conceito de formação de radicais hidroxila (\bullet HO) para degradação de compostos orgânicos. Os radicais produzidos durante as reações são altamente oxidantes e são gerados em quantidades suficientes para atuar na purificação da água (DE ALMEIDA *et al.*, 2021). Dentre os principais POAs empregados no tratamento de efluentes tem-se as técnicas de Fenton (SÖNMEZ *et al.*, 2022), foto-Fenton (LI *et al.*, 2023), ozonização (COSTA *et al.*, 2023) e fotocatalise heterogênea (ALMEIDA *et al.*, 2020). O potencial de redução de vários oxidantes está apresentado na Tabela 9.

Tabela 9 – Potencial de redução dos oxidantes mais usuais

Oxidante	Potencial de oxidação (V)
Flúor (F ₂)	3,03
Radical hidroxila (\bullet OH)	2,80
Oxigênio atômico (O)	2,42
Ozônio (O ₃)	2,07
Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	1,77
Permanganato de potássio (KMnO ₄)	1,67
Dióxido de cloro (ClO ₂)	1,5
Ácido hipocloroso (HClO)	1,49
Cloro (Cl ₂)	1,36
Oxigênio (O ₂)	1,23
Bromo (Br ₂)	1,09

Fonte: NOGUEIRA *et al.*, 2007.

Depois do flúor, o radical hidroxila é o oxidante mais forte e sua produção pode ser obtida por vários POAs, fato que possibilita a escolha de um método apropriado de acordo

com as características específicas do efluente a ser tratado (GIL *et al.*, 2019; RIBEIRO *et al.*, 2015). De modo geral, a degradação do composto de interesse nos POAs ocorre por meio de uma sequência de reações iniciadas pelo ataque do radical ao composto orgânico. No caso do radical hidroxila, a reação ocorre em três etapas representadas pelas Equações 1, 2 e 3, respectivamente: remoção do hidrogênio do composto orgânico, reação do composto orgânico e formação de intermediários de reação e mineralização completa (DE CARVALHO *et al.*, 2021).



A degradação do contaminante de interesse ocorre quando as moléculas do composto se rompem formando cadeias menores. Essa variável é monitorada através da concentração do contaminante em solução. Além da degradação, ao se aplicar as POAs outro parâmetro importante para avaliação é a mineralização, a qual se caracteriza como total quando há destruição completa de contaminantes e seus produtos intermediários, evitando a geração de resíduos secundários críticos. A eficiência de mineralização pode ser avaliada pelo Carbono Orgânico Total (COT), onde a completa oxidação dos compostos resulta em gás carbônico, água e minerais (GIL *et al.*, 2019). Em casos de mineralização parcial, ou seja, quando há subprodutos provenientes da reação de oxidação incompleta no efluente, pode ser necessário um pós-tratamento antes de ser lançado nos corpos hídricos, visto que os subprodutos podem ser mais tóxicos do que a molécula original (IOANNOU-TTOFA *et al.*, 2019). Dessa forma, a eficiência de um POA depende também da diminuição da carga orgânica, além da degradação do composto inicial.

Como os POAs se caracterizam pela possibilidade de transformação parcial ou total de poluentes em espécies mais simples, como dióxido de carbono (CO₂), água ou substâncias com moléculas menores que podem ser facilmente degradadas por tecnologias comuns (DE ARAÚJO *et al.*, 2016), é essencial se pensar na modernização das estações de tratamento de água com a implementação de tecnologias adicionais de tratamento terciário. Assim, poluentes resistentes aos tratamentos convencionais podem ser removidos dos efluentes antes de sua disposição nos recursos hídricos (RIBEIRO *et al.*, 2015).

Costa *et al.* (2023) avaliaram a capacidade de mineralização dos poluentes cafeína e ampicilina presentes em uma solução aquosa real através de um planejamento fatorial composto central sob a Metodologia de Superfície de Resposta. Os autores obtiveram

degradações de cafeína de 100 e 99,7% para a cafeína e ampicilina, respectivamente, avaliando a influência do pH, tempo e vazão de ozônio no planejamento experimental. Além disso, a técnica mostrou-se eficiente para a mineralização dos fármacos estudados, visto que em pH 8 e dosagem de ozônio de 830 mg L^{-1} , foi alcançado uma mineralização de 30,8%.

De Almeida *et al.* (2021) estudaram a aplicação dos processos Fenton, foto-Fenton, UV/H₂O₂ e UV/Fe⁺³ na degradação da cafeína. Nas condições estudadas, os processos de foto-Fenton e UV/H₂O₂ foram os que se mostraram eficientes. Os autores avaliaram o comportamento do processo de degradação da cafeína em pHs ácidos e neutros e identificaram que para o caso da técnica de foto-Fenton, encontrou-se degradação satisfatória em ambas as faixas de pH. Para ser possível a degradação em pH neutro, provavelmente o nitrato de ferro utilizado como reagente evitou a precipitação do ferro durante a reação. As condições ótimas evidenciadas para as técnicas com melhores eficiências foram de $0,5 \text{ mL L}^{-1}$ de H₂O₂ e 125 W (UV/H₂O₂) e $0,1 \text{ g L}^{-1}$ de Fe⁺³ e $0,5 \text{ mL L}^{-1}$ de H₂O₂.

Li *et al.* (2023) estudaram a remoção de produtos farmacêuticos e produtos de higiene pessoal da água natural através do processo de foto-Fenton utilizando ferro zero valente (Fe⁰) como catalisador. Para a cafeína, os autores obtiveram degradações de 64,2% após 30 min de reação nas condições de pH 3, razão molar de H₂O₂/ Fe⁰ de 2, concentração de Fe⁰ de $22,4 \text{ mg L}^{-1}$. Ao ser acoplado a radiação ultravioleta (UV) ao processo, a degradação de cafeína alcançou valores de 99,5% após 30 minutos de reação considerando as mesmas condições de pH e concentração dos reagentes. Após esses estudos preliminares, os autores realizaram o estudo da degradação de uma solução de café comercial com 17 mg L^{-1} de cafeína através do processo de foto-Fenton. As condições utilizadas foram 500 mg L^{-1} de H₂O₂ e 10 mg L^{-1} de Fe⁺² foi estudada em diferentes condições de dosagem. A cafeína apresentou remoção completa e foi degradada com mais eficiência do que relatos anteriores, usando quantidades menores de ferro e peróxido de hidrogênio.

Almeida *et al.* (2020) sintetizaram catalisadores à base de óxido de zinco impregnados com ferro e prata para utilização na reação de degradação da cafeína por fotocatalise heterogênea. O material foi preparado, caracterizado e avaliado experimentalmente através de testes de fotodegradação, fotólise e adsorção. O melhor catalisador estudado era composto por 8% de Ag em ZnO não calcinado. Os autores evidenciaram que apenas a presença da radiação ou fotocatalisadores não foi suficiente para degradar a cafeína, e foi necessário acoplar radiação às reações, resultando em degradação acima de 70% após 300 min de reação. Embora

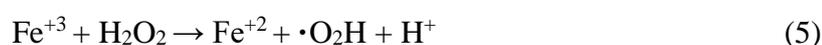
o método tenha apresentado potencial, outras técnicas como Fenton e foto-Fenton apresentam degradações de cafeína maiores e em menos tempo de reação.

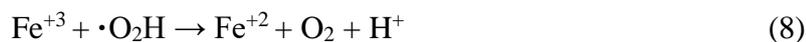
Ziylan-Yavas *et al.* (2021) investigaram a degradação e mineralização de cafeína por POAs homogêneos e heterogêneos. Os processos de irradiação ultrassônica aplicada isoladamente e fotólise com H₂O₂ em condições otimizadas apresentaram decomposição eficiente, no entanto a mineralização foi insuficiente. No entanto, os autores evidenciaram que a eficiência das reações de degradação melhorava aplicando os processos heterogêneos, principalmente quando se utilizou TiO₂ como catalisador. O processo híbrido com maior eficiência (UV-H₂O₂/TiO₂) apresentou bom decaimento do COT também (75%).

Indermuhle *et al.* (2013) avaliaram a remoção de cafeína das águas através das técnicas de oxidação eletroquímica de diamante condutivo e oxidação sonoeletroquímica. A oxidação eletroquímica com diamante condutivo apresentou alta eficiência na degradação da cafeína, porém também ocorreu a formação de intermediários de reação, visto que a remoção da cafeína foi mais rápida que a do COT. Já, a oxidação sonoeletroquímica ajudou no que se refere a formação dos intermediários, pois não aumentou a eficiência de remoção da cafeína, mas afetou a formação de intermediários. Embora essas técnicas tenham gerado produtos intermediários, os autores caracterizaram esses produtos e concluíram que são formados de mecanismos de oxidação semelhantes aos POAs já utilizados para degradação e mineralização de cafeína.

3.3.1 Fenton

A reação Fenton se caracteriza por reações de peróxidos, geralmente peróxido de hidrogênio (H₂O₂), com íons de ferro como catalisadores para formação de espécies de oxigênio ativo que oxidam compostos orgânicos ou inorgânicos (GIL *et al.*, 2019). O processo de Fenton pode ser realizado em temperatura ambiente e pressão atmosférica. Devido a suas ótimas eficiências, essa reação vem sendo empregada no tratamento de águas para a remoção de compostos orgânicos complexos como produtos farmacêuticos (SÖNMEZ *et al.*, 2022), produtos de cuidados pessoais (WU *et al.*, 2020) e pesticidas (VASSEGHIAN *et al.*, 2022). O mecanismo da reação de Fenton está apresentado pelas Equações 4 a 12 (BABUPONNUSAMI & MUTHUKUMAR, 2014).





A Equação 4 é considerada o núcleo da reação de Fenton e demonstra a oxidação dos íons ferrosos (Fe^{+2}) em férricos (Fe^{+3}) para decompor o H_2O_2 em $\cdot\text{OH}$, ou seja, nessa primeira reação ocorre a produção do radical hidroxila desejado. Entretanto, os radicais hidroxilas podem ser eliminados por íons ferrosos através da Equação 6, por peróxido de hidrogênio através da Equação 10, por radicais hidroperoxila através da Equação 12 ou ser auto eliminados conforme Equação 9. Dessa forma, o peróxido de hidrogênio pode atuar tanto como gerador de radicais (Equação 4), quanto como eliminador (Equação 10). Na Equação 5, os íons férricos (Fe^{+3}) formados podem ser reduzidos a íon ferroso (Fe^{+2}) novamente quando há o excesso de H_2O_2 no sistema, permitindo a regeneração do Fe^{+2} em um mecanismo cíclico e mostrando que o ferro atua como catalisador. Além disso, os radicais hidroperoxila ($\cdot\text{O}_2\text{H}$) também podem degradar os contaminantes orgânicos, mas de forma menos eficiente que os radicais hidroxila. Logo, as Equações 5 a 8 são as etapas limitantes da velocidade da reação Fenton, já que o peróxido de hidrogênio é consumido e o íon ferroso é regenerado e as Equações 9 a 12 são reações entre radicais ou entre radicais e peróxido de hidrogênio. Conforme detalhado na sequência de reações, para que o processo de Fenton seja eficiente é necessário que ocorra em um meio ácido, sendo que o pH acima de 3 faz com que o íon férrico precipite na forma de hidróxido, surgindo a necessidade de filtração adicional ao final do processo (BABUPONNUSAMI & MUTHUKUMAR, 2014).

O processo Fenton apresenta diversas vantagens, como facilidade de implementação e operação, alta eficiência, baixo custo dos reagentes e não necessidade de energia para ativar o H_2O_2 . No entanto, algumas desvantagens estão associadas a esse processo. O consumo rápido de Fe^{+2} em relação à sua taxa de regeneração, a produção de lodo que requer tratamento adicional, a faixa de pH limitada para operação (pH 2,5-3), a complexação de certas espécies de ferro e o potencial desperdício de oxidantes devido à eliminação de H_2O_2 ou auto decomposição são as principais desvantagens (NIDHEESH & GANDHIMATHI, 2012). Dessa forma, é importante estudar e desenvolver processos que utilizem a reação Fenton de

forma a superar as dificuldades encontradas nessa técnica, visto que quando essas desvantagens não são impactantes o processo é muito viável e eficiente.

De Oliveira *et al.* (2015) estudaram a degradação de cafeína presente em água deionizada através dos reagentes de Fenton ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$) e de Fenton modificado ($\text{Fe}^{+3}/\text{H}_2\text{O}_2$). A concentração de H_2O_2 foi mantida em $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ em todos os experimentos e os íons ferrosos ou férricos foram variados em 1,0, 2,0 e $3,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ na concentração inicial. A degradação mais eficiente (95%) foi alcançada pelo sistema com razão molar de 3:10 de $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$ e 30 min de reação. Os autores também avaliaram a toxicidade dos produtos gerados após a degradação da cafeína sobre organismos aquáticos para o sistema com a melhor condição de degradação obtida experimentalmente e encontraram que concentrações de até 75% v/v desta solução não se observou toxicidade crônica.

García-Negueroles *et al.* (2019) avaliaram a degradação de cafeína a partir das técnicas de Fenton tradicional e Fenton modificado e obtiveram resultados melhores de degradação para a primeira mencionada. O processo de Fenton modificado obteve mais de 70% de degradação de cafeína nos primeiros 10 min de reação utilizando as variáveis de pH 5, $0,1 \text{ g L}^{-1}$ de Fe^{+3} e 60 mg L^{-1} de H_2O_2 . No que diz respeito a velocidade de reação, a reação realizada com Fe^{+2} apresentou uma remoção inicial mais rápida do poluente quando comparada à de Fe^{+3} . No entanto, a reação com Fe^{+3} manteve-se constante durante todo o processo, enquanto a com Fe^{+2} diminuiu com o passar do tempo. Por esse motivo, embora a reação com Fenton tradicional apresentou melhores resultados, os autores elencaram o Fe^{+3} como melhor opção para testes posteriores de foto-Fenton, visto que ele não sofre uma perda notável de eficiência na geração de $\bullet\text{OH}$.

Bracamontes-Ruelas *et al.* (2023) avaliaram a degradação dos compostos triclosan, ibuprofeno, N-dietil-meta-toluamida, carbamazepina, cafeína e acessulfame-K através da reação Fenton. Os autores utilizaram como catalizador Fe^{+2} e obtiveram para todos compostos degradações quase totais, exceto para o N-dietil-meta-toluamida que apresentou uma oxidação de 85,21%. O tempo de reação foi de 60 minutos e o pH foi mantido em 3 para garantir a não precipitação do ferro no sistema.

Posser (2016) avaliou a eficiência de degradação e de mineralização da cafeína por meio dos processos Fenton e foto-Fenton. A análise da degradação da cafeína para as condições experimentadas foi avaliada através da metodologia de superfície de resposta. Os ensaios foram conduzidos em pH 3, temperatura ambiente, concentração inicial de cafeína de 20 mg L^{-1} , variando as concentrações dos reagentes Fenton, a radiação UV e o tempo de

reação. Para as condições estudadas pela autora, os resultados indicaram que o processo Fenton não foi eficiente na remoção de cafeína, pois a degradação não ultrapassou 9,3% e a mineralização 9,0%. No entanto, o processo foto-Fenton resultou em uma degradação de 85% e mineralização de 32%. As melhores condições encontradas para o processo foto-Fenton foram de 10 mg L⁻¹ de Fe⁺², 50 mg L⁻¹ de H₂O₂, 96 W de radiação UV e tempo de reação de 30 min. Dessa forma, as condições de Fenton estudadas pela autora não se mostraram eficientes na geração dos radicais hidroxila para degradação e mineralização do contaminante e a aplicação de radiação UV foi empregada buscando-se aumentar a geração dos radicais.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Para a realização dos experimentos em batelada foi preparada uma solução estoque de cafeína com concentração de 500 mg L^{-1} em água destilada, a qual foi diluída para a concentração de 20 mg L^{-1} para os ensaios de adsorção, Fenton e processo combinado. A concentração inicial de cafeína de 20 mg L^{-1} , embora superior às concentrações encontradas em matrizes ambientais reais, foi definida com o intuito de facilitar o estudo do comportamento da molécula nos processos de adsorção e de reação Fenton. A cafeína ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$), com massa molar de $194,19 \text{ g mol}^{-1}$, foi adquirida da Sigma-Aldrich com uma pureza maior que 99%. O carvão ativado granular comercial (CAS 7440-44-0) utilizado como sólido adsorvente apresentava granulometria entre 1,00 e 2,00 mm e foi fornecido pela Êxodo Científica. Para as reações Fenton foram empregados os reagentes sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) como fonte de Fe^{+2} da marca Synth com uma pureza maior que 99% e peróxido de hidrogênio 35% (H_2O_2) da marca Dinâmica. Para o ajuste de pH foram utilizadas soluções de hidróxido de sódio (NaOH) de 1 mol L^{-1} e ácido clorídrico (HCl) 1 M.

4.2 EQUIPAMENTOS

Durante a realização dos experimentos, utilizou-se o agitador de Wagner, modelo MA 160BP, da marca Marconi para a determinação dos parâmetros dos ensaios de adsorção; a balança analítica, modelo Adventurer, da marca Ohaus para pesagem dos reagentes e sólido adsorvente; o agitador orbital de atmosfera controlada, modelo NL 161-04, da New Lab para a determinação do ponto de carga zero do sólido adsorvente; o pHmetro, modelo Starter 3100, da Ohaus para o preparo das soluções; o espectrofotômetro UV-Visível, modelo UV-1100, da Pró-Análise para leitura da absorbância de cafeína; e o agitador magnético, modelo NL 01-03 A, da marca New Lab para realização dos ensaios de Fenton.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DO SÓLIDO ADSORVENTE

O carvão ativado granular comercial foi caracterizado pelas análises de Brunauer-Emmett-Teller (BET), Barrett-Joyner-Halenda (BJH), Difractometria de Raios X (DRX), Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}). Após a realização dos ensaios de adsorção e do processo combinado de adsorção e Fenton, amostras do carvão ativado foram preparadas nas melhores condições experimentais determinadas e analisadas pelos métodos de BET, BJH, DRX, FTIR para melhor

entendimento das mudanças causadas na estrutura superficial do adsorvente após os experimentos de remoção e degradação da cafeína.

4.3.1 Determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ})

O pH_{PCZ} foi determinado através da metodologia intitulada “experimento dos 11 pontos” proposta por Regalbuto e Robles (2004), a qual consiste na adição de 0,5 g de carvão ativado em 100 mL de água em diferentes valores de pH (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12). Após 24h, sob agitação, o pH é medido novamente e então é construído um gráfico da relação entre o pH final e o pH inicial. A partir do gráfico o pH_{PCZ} é calculado através da média dos pontos que não apresentaram variação significativa.

4.3.2 Determinação da distribuição granulométrica, área superficial, tamanho e volume de poros (BET/BJH)

A análise da distribuição granulométrica, área superficial, tamanho e volume de poros do carvão ativado foi realizada no analisador de tamanho de poros e área (marca Quantachrome, modelo NOVA 4200e) na Central Analítica (CA/DEQUI) do Departamento de Engenharia Química da UFRGS. A área específica das amostras foi determinada pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) pela adsorção e dessorção de N_2 em uma temperatura de 300°C, sob vácuo, durante 16 horas (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938). E o volume, diâmetro e distribuição dos poros foi determinado pelo método Barrett-Joyner-Halenda (BJH) (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951).

4.3.3 Difractometria de Raios X (DRX)

O Difrátômetro de Raios X, modelo D2 Phaser, da marca Bruker utilizado na caracterização localiza-se na Central Analítica (CA/DEQUI) do Departamento de Engenharia Química da UFRGS. A análise foi realizada a partir dos padrões sugeridos e fornecidos pela CA/DEQUI, com a amostra com diâmetro de partícula de #325 mesh, empregando radiação $Cu \alpha K$, com um tamanho de passo de 0,05°, tempo por passo de 1,0 s e uma faixa de varredura de 5° a 75° (2θ).

4.3.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

O FTIR, modelo Frontier, da marca Perkin Elmer está localizado Central Analítica (CA/DEQUI) do Departamento de Engenharia Química da UFRGS. Para as análises foi preparado previamente a amostra secando-a em estufa a 105 °C por 4 horas. As condições

determinadas para a análise incluem região de análise de 4000 a 400 cm^{-1} , 16 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} .

4.4 ADSORÇÃO EM BATELADA

Os ensaios de adsorção foram realizados em batelada em um agitador de rotação 360° com frascos Schott de vidro com capacidade de 250 mL. Para cada experimento foi utilizado 100 mL da solução de cafeína com concentração inicial de 20 mg L^{-1} .

Após finalizado o tempo de contato do experimento, as amostras foram filtradas para leitura da concentração da solução remanescente de cafeína no espectrofotômetro UV-Vis utilizando cubetas de quartzo no comprimento de onda específico característico da cafeína de 273 nm (LICONA *et al.*, 2018). Os experimentos foram realizados em simplificada, visto que em um planejamento experimental o erro dos experimentos pode ser estimado utilizando o ponto central (erro puro). A diferença entre a concentração final (C_F) e inicial (C_0) de cafeína foi utilizada para calcular a porcentagem de remoção em cada ensaio conforme apresenta a Equação 13.

$$\text{Remoção (\%)} = \frac{C_0 - C_F}{C_0} \cdot 100\% \quad (13)$$

4.4.1 Planejamento Experimental para Adsorção

Para avaliar a influência e prever as condições ótimas dos parâmetros de pH, dosagem de adsorvente e tempo de contato no processo de adsorção da cafeína em carvão ativado granular comercial foi elaborado um planejamento experimental com base na metodologia superfície de resposta com repetições no ponto central.

O planejamento experimental utilizado foi o planejamento composto central de Box-Behnken de 3 fatores/1 bloco/15 execuções, sendo 3 ensaios no ponto central. As variáveis independentes estudadas foram pH, dosagem de sólidos e tempo de contato, enquanto a porcentagem de remoção de cafeína e as concentrações finais de cafeína foram selecionadas como funções resposta.

Os fatores independentes foram definidos em três níveis (mínimo, máximo e central) e suas faixas de estudo foram definidas com base nos estudos realizados por De Oliveira (2022). Os experimentos foram realizados a partir da definição dos parâmetros fixos e variáveis e dos seus níveis aplicados. A Tabela 10 apresenta os parâmetros fixos definidos e a Tabela 11 mostra os parâmetros variáveis e seus níveis mínimos, máximos e centrais escolhidos.

Tabela 10 – Parâmetros fixos do planejamento experimental para adsorção

Parâmetro	Nível
Concentração inicial de cafeína (mg L^{-1})	20
Agitação em rotação 360° (rpm)	30
Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Não controlada

Fonte: Autora, 2023.

Tabela 11 – Parâmetros variáveis do planejamento experimental para adsorção, onde C_{ads} é a concentração de sólido adsorvente

Parâmetro	Nível Mínimo	Ponto Central	Nível Máximo
pH	3	7	11
C_{ads} (g L^{-1})	1	5,5	10
Tempo de contato (min)	10	65	120

Fonte: Autora, 2023.

As análises de variância, de superfícies de respostas e do diagrama de Pareto foram desenvolvidas através do software Statistica 14. A matriz experimental planejada e empregada nos experimentos, com indicação dos valores reais e dos valores codificados, encontra-se na Tabela 12.

Tabela 12 – Matriz experimental do planejamento experimental de adsorção, onde C_{ads} é a concentração de sólido adsorvente

Experimento	pH	C_{ads} (g L^{-1})	Tempo de contato (min)
1	7 (0)	10,0 (1)	120 (1)
2	3 (-1)	5,5 (0)	120 (1)
3	3 (-1)	1,0 (-1)	65 (0)
4	3 (-1)	10,0 (1)	65 (0)
5	11 (1)	10,0 (1)	65 (0)
6	7 (0)	5,5 (0)	65 (0)
7	7 (0)	5,5 (0)	65 (0)
8	7 (0)	5,5 (0)	65 (0)
9	7 (0)	1,0 (-1)	10 (-1)
10	11 (1)	1,0 (-1)	65 (0)
11	11 (1)	5,5 (0)	120 (1)
12	11 (1)	5,5 (0)	10 (-1)

Continua...

Experimento	pH	C _{ads} (g L ⁻¹)	Tempo de contato (min)
13	3 (-1)	5,5 (0)	10 (-1)
14	7 (0)	10,0 (1)	10 (-1)
15	7 (0)	1,0 (-1)	120 (1)

Fonte: Autora, 2023.

4.5 REAÇÃO DE FENTON

Os experimentos de Fenton foram conduzidos em temperatura ambiente em béqueres contendo 0,5 L de solução aquosa de cafeína 20 mg L⁻¹. A homogeneização do meio reacional nos ensaios foi realizada através do agitador magnético. Inicialmente, o pH das soluções de cafeína foi ajustado para 3 através da adição de HCl 1 M com o objetivo de evitar a precipitação de íons de ferro na solução. Após o ajuste do pH, foi adicionado uma quantidade pré-definida de sulfato ferroso heptahidratado. Na sequência, adicionou-se o volume necessário de peróxido de hidrogênio e iniciou-se a contagem de tempo dos ensaios. Após o início da reação, foram retiradas alíquotas da solução nos tempos de 5, 15, 30 e 60 minutos e no momento das coletas ajustou-se o pH das alíquotas instantaneamente para 11, a fim de cessar a reação. Ressalta-se que a soma dos volumes das alíquotas retiradas de um mesmo meio reacional não ultrapassou 10% do volume total inicial. Todas as alíquotas retiradas da solução foram filtradas em membrana de politetrafluoretileno (PTFE) hidrofóbico 0,22 µm e enviadas para análise de COT e HPLC. Os experimentos foram realizados em simplificada. A degradação foi calculada por meio da Equação 14 e a mineralização através da Equação 15.

$$\text{Degradação da CAF (\%)} = \left(1 - \frac{A-HPLC_F}{A-HPLC_0}\right) \cdot 100 \quad (14)$$

Onde A-HPLC₀ e A-HPLC_F são os valores das áreas de CAF nos cromatogramas da análise de HPLC inicial e final, respectivamente.

$$\text{Mineralização da CAF (\%)} = \left(1 - \frac{COT_F}{COT_0}\right) \cdot 100 \quad (15)$$

Onde COT₀ e COT_F são os valores de COT de CAF inicial e final, respectivamente.

4.5.1 Planejamento Experimental para a Reação Fenton

Para avaliar a influência e predizer as condições ótimas das concentrações iniciais dos reagentes de Fenton e do tempo de reação na degradação da cafeína foi elaborado um

planejamento experimental com base na metodologia superfície de resposta de segunda ordem com análise no ponto central.

Para o planejamento foram considerados como parâmetros constantes a concentração de cafeína, o pH do meio reacional e a temperatura, enquanto as concentrações iniciais de íons ferrosos e de peróxido de hidrogênio são parâmetros independentes que influenciam na variável de resposta, ou seja, a degradação da cafeína. Os fatores independentes foram definidos em três níveis (mínimo, máximo e central) e as concentrações iniciais dos reagentes Fenton foram definidas com base nos estudos sobre degradação de compostos fármacos disponíveis na literatura (DE CARVALHO *et al.*, 2022; MICHAEL *et al.*, 2019; POSSER, 2016; PARIDA *et al.*, 2021; SÖNMEZ *et al.*, 2022; TROVÓ *et al.* 2013). A Tabela 13 apresenta os parâmetros fixos definidos e a Tabela 14 mostra os parâmetros variáveis e seus níveis mínimos, máximos e centrais escolhidos.

Tabela 13 – Parâmetros fixos do planejamento experimental para Fenton

Parâmetro	Nível
Concentração inicial de cafeína (mg L ⁻¹)	20
pH	3
Temperatura (°C)	Ambiente

Fonte: Autora, 2023.

Tabela 14 – Parâmetros variáveis do planejamento experimental para Fenton

Parâmetro	Nível Mínimo	Ponto Central	Nível Máximo
Concentração de H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	25,0	75,0	150,0
Concentração de Fe ⁺² (mg L ⁻¹)	0,8	2,0	4,0

Fonte: Autora, 2023.

As análises de variância, de superfícies de respostas e do diagrama de Pareto foram obtidas através do software Statistica 14. A matriz experimental, com indicação dos valores reais e dos valores codificados, empregada nos experimentos de Fenton está apresentada na Tabela 15.

Tabela 15 – Matriz experimental do planejamento de experimentos de Fenton

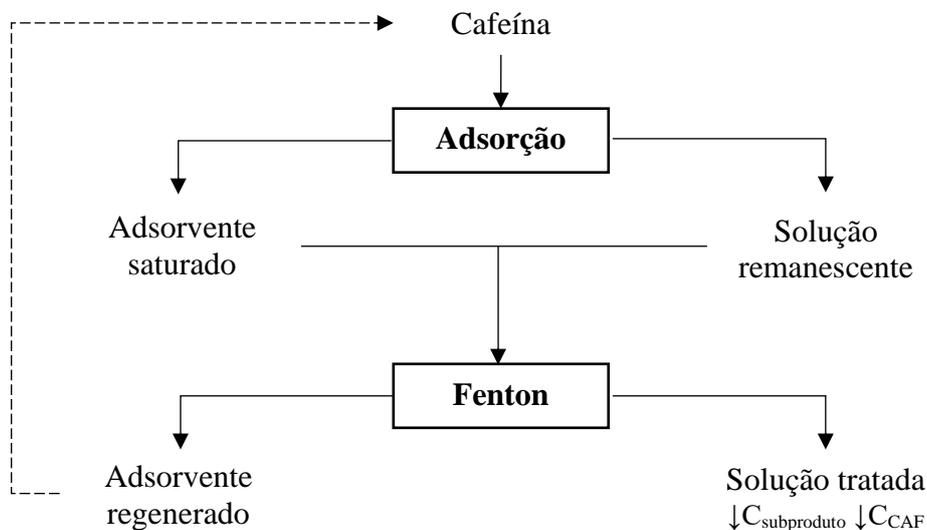
Experimentos	H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	Fe ⁺² (mg L ⁻¹)
1	75,0 (0)	4,0 (1)
2	25,0 (-1)	2,0 (0)
3	25,0 (-1)	0,8 (-1)
4	25,0 (-1)	4,0 (1)
5	150,0 (1)	4,0 (1)
6	75,0 (0)	2,0 (0)
7	150,0 (1)	0,8 (-1)
8	150,0 (1)	2,0 (0)

Fonte: Autora, 2023.

4.6 PROCESSO COMBINADO

O processo combinado consistiu em inicialmente realizar a adsorção em batelada com 0,5 L de solução de cafeína (20 mg L⁻¹) em carvão ativado granular nas condições ótimas de pH, dosagem de sólido adsorvente e tempo de contato determinados através do delineamento de Box-Behnken conforme mostra a Figura 6. Após finalizada a adsorção, iniciou-se a reação Fenton, ajustando o sistema final da solução de cafeína e carvão ativado obtido na adsorção para as condições necessárias da reação Fenton. Ou seja, o carvão ativado permaneceu na solução, pois aqui o objetivo, além da degradação e mineralização da cafeína, foi a regeneração do sólido a partir da oxidação da cafeína presente em sua superfície. O primeiro passo para iniciar a reação Fenton foi ajustar o pH do sistema final da adsorção para 3 e dosar as quantidades ótimas dos reagentes H₂O₂ e FeSO₄.7H₂O (fonte de Fe⁺²) definidas no planejamento experimental de Fenton. Após ajustado o pH para 3, o reagente FeSO₄.7H₂O foi o primeiro a ser adicionado no sistema e na sequência adicionou-se o H₂O₂. O tempo da reação Fenton começou a ser contado após a adição do peróxido de hidrogênio, sendo que ao final do processo combinado, o carvão ativado foi filtrado e encaminhado à estufa para secagem a temperatura de 100 °C por no mínimo 2 horas para ser utilizado posteriormente em novo processo combinado. A solução final de cafeína resultante da filtração final do processo combinado teve seu pH ajustado para 11 para cessar a reação Fenton e em seguida o pH foi ajustado para aproximadamente 7 para as análises de HPLC e COT.

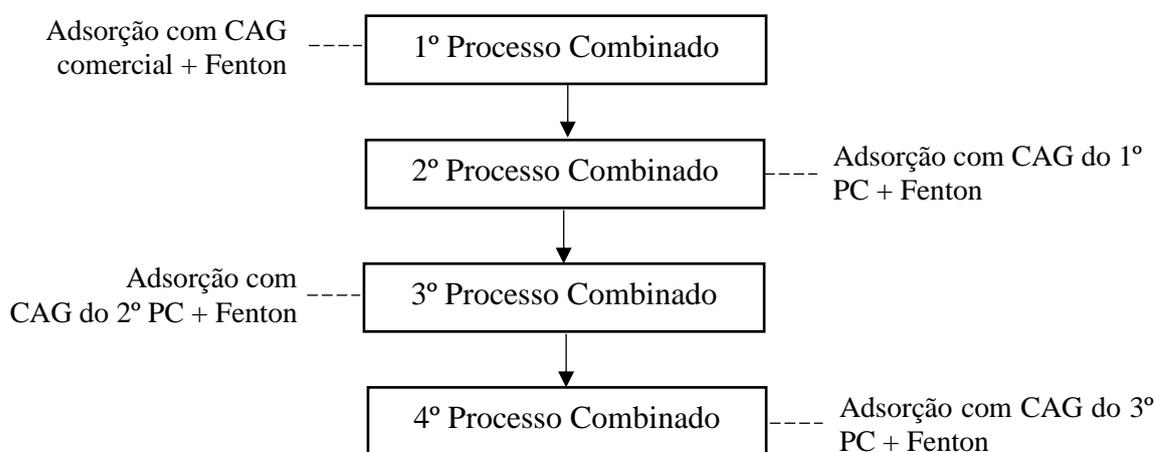
Figura 6 – Fluxograma da sequência do Processo Combinado



Fonte: Autora, 2024.

Na sequência, foram realizados 4 ciclos do processo combinado com o objetivo de avaliar a viabilidade de regeneração do carvão ativado conforme mostra a Figura 7. O segundo, terceiro e quarto ciclo foram realizados com o mesmo carvão ativado do primeiro ciclo e com novas soluções de cafeína (20 mg L^{-1}). Os experimentos foram conduzidos em triplicata e a eficiência de regeneração do adsorvente foi avaliada ao final de cada ciclo do processo combinado através da Equação 16, além da degradação através da Equação 14 e mineralização da cafeína através da Equação 15.

Figura 7 – Fluxograma dos ciclos do Processo Combinado



Fonte: Autora, 2024.

A eficiência de regeneração (ER) do CAG (Equação 16) de cada ciclo é calculada por meio da razão entre a capacidade de adsorção do CAG regenerado (R_n) e a capacidade inicial de adsorção do CAG (R_0).

$$ER (\%) = \frac{R_n}{R_0} \cdot 100 \quad (16)$$

4.7 DETERMINAÇÃO ANALÍTICA

4.7.1 Espectroscopia UV-Vis

Nos ensaios de adsorção a concentração de cafeína foi medida no espectrofotômetro UV-Visível (marca Pró-Análise, modelo UV-1100) do LASOP. As análises foram realizadas no comprimento de onda de 273 nm (LICONA et al., 2018), utilizando-se cubetas de quartzo.

4.7.2 Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)

As análises foram realizadas no cromatógrafo líquido de alta eficiência (marca Agilent, modelo 1200 Infinity) da Central Analítica (CA/DEQUI) do Departamento de Engenharia Química da UFRGS. A metodologia utilizada foi baseada no estudo de TROVÓ *et al.* (2013) que utiliza a coluna C18 da marca Perkin Elmer de 5 μ m e 250 x 4,6 mm, fase móvel composta por 70% de água ultrapura e 30% de metanol, tempo do método de 10 min, vazão da fase móvel de 1 mL min⁻¹, temperatura de 40 °C, volume de injeção de 20 μ L e comprimento de onda de 273 nm. Para a realização das análises todas as amostras foram ajustadas para pH 7 aproximadamente.

4.7.3 Carbono Orgânico Total (COT)

As análises de carbono orgânico total (COT) foram realizadas no analisador de carbono Shimadzu, modelo TOC-VCSH da Central Analítica (CA/DEQUI) do Departamento de Engenharia Química da UFRGS. No equipamento, a detecção de carbono nas amostras ocorre por meio da metodologia de oxidação por combustão catalítica a 680 °C. A concentração de COT é expressa em miligrama de carbono orgânico por litro (mg L⁻¹) e para a realização dessas análises, todas as amostras foram ajustadas para pH 7 aproximadamente.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta seção apresenta os resultados e discussões referentes aos procedimentos experimentais realizados com base nos fundamentos teóricos e metodologia descritos nos itens 3 e 4, respectivamente. Os resultados foram divididos em três partes, sendo a primeira referente aos ensaios individuais de adsorção de cafeína em carvão ativado granular, a segunda parte relativa aos ensaios individuais de Fenton e a terceira parte abrange os resultados de remoção da CAF, degradação da CAF, mineralização da solução e regeneração do CAG obtidos por meio dos ciclos de processo combinado de adsorção e Fenton realizados com as condições críticas determinadas nas operações individuais.

5.1 ESTUDO DE REMOÇÃO DE CAFEÍNA POR ADSORÇÃO

O estudo da operação de adsorção de forma individual para remoção de cafeína em CAG foi realizada com o intuito de estudar o potencial dessa técnica e otimizá-la para posterior aplicação no processo combinado proposto. Neste item está detalhada a caracterização do CAG comercial e do CAG pós-adsorção quanto às características químicas, físico-químicas e estruturais do sólido ao longo do processo. Além dos resultados obtidos e análise estatística realizada com base no Delineamento de Box-Behnken, onde foi possível determinar os valores ótimos de operação para os parâmetros de pH, concentração de sólido adsorvente e tempo de contato.

5.1.1 Caracterização do Carvão Ativado Granular

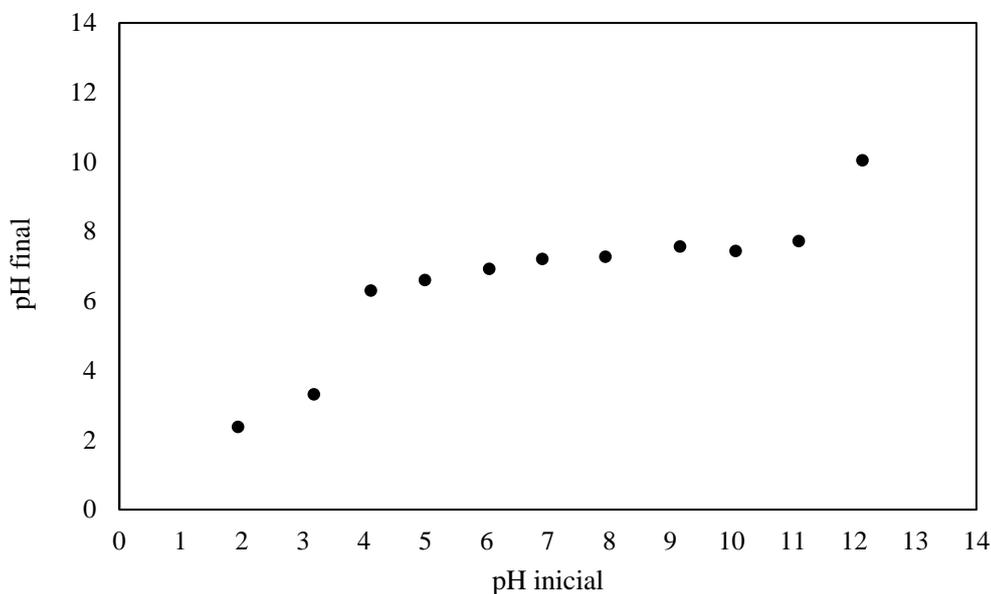
O sólido adsorvente foi caracterizado na sua forma comercial e após o processo de adsorção através das técnicas pH_{PCZ} , DRX, BET, BJH e FTIR. Vale ressaltar que a amostra de CAG pós-adsorção corresponde ao processo realizado com as melhores condições obtidas de pH (natural), concentração de adsorvente (10 g L^{-1}) e tempo de contato (115 min). A análise realizada para a definição desses parâmetros está detalhada no item 5.1.2.

5.1.1.1 Determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ})

A carga da superfície do CAG comercial foi avaliada através da análise de pH_{PCZ} , conforme apresenta a Figura 8, para prever da sua interação com a cafeína em solução. Normalmente o pH tem pouco efeito na adsorção de cafeína para adsorventes como o CAG (BACHMANN *et al.*, 2021), no entanto, estudos indicam que a capacidade de adsorção desse composto diminui conforme aumenta o valor de pH (ANASTOPOULOS *et al.*, 2020; BELTRAME *et al.*, 2018). Dessa forma, a análise de pH_{PCZ} foi avaliada juntamente com os

resultados de adsorção no item 5.2.2 para melhor entendimento do comportamento do CAG no processo de adsorção de cafeína.

Figura 8 - Curva do pH_{PCZ} para o carvão ativado granular comercial



Fonte: Autora, 2023.

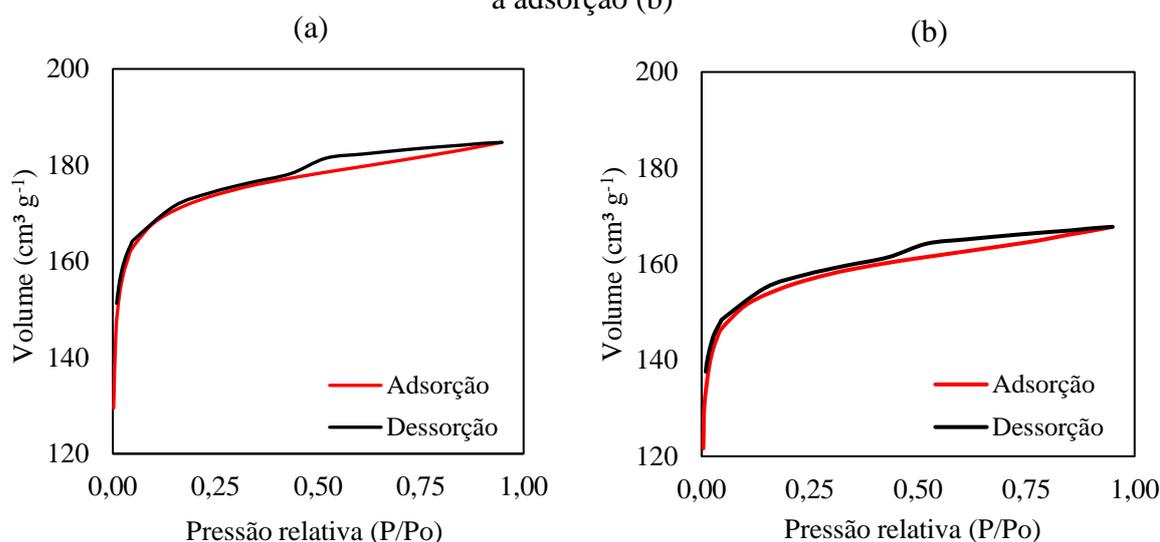
O pH_{PCZ} obtido para o carvão ativado granular comercial foi de 7,36. Isso significa que nesse pH a carga líquida do adsorvente é nula. Para valores de pH menores que 7,36, a carga superficial do CAG torna-se positiva e favorece a adsorção de ânions devido a maior concentração de íon hidrônio em solução. Enquanto para valores de pH maiores que 7,36, a carga superficial do CAG é negativa e favorece a adsorção de cátions devido a maior concentração de íons hidroxila em solução. Resultados semelhantes de pH_{PCZ} foram encontrados por De Carvalho *et al.* (2022) e De Oliveira (2022) que utilizaram o mesmo sólido como adsorvente, obtendo pH_{PCZ} igual a 7,35 e 8,04, respectivamente.

5.1.1.2 Determinação da distribuição granulométrica, área superficial, tamanho e volume de poros (BET/BJH)

As características texturais do CAG natural e após o processo de adsorção foram determinadas com o intuito de detalhar a classificação porosa e área superficial do sólido, visto que esses parâmetros são essenciais para a obtenção de um processo de adsorção eficiente. Um dos métodos (análise BET) utilizado na determinação desses parâmetros para as duas amostras de CAG (antes e após adsorção) forneceu gráficos de isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio (N_2), as quais estão ilustradas na Figura 9. Os gráficos da isoterma

de adsorção e dessorção de N_2 demonstram o volume de N_2 adsorvido ($cm^3 g^{-1}$) em condições padrões de temperatura e pressão ($0^\circ C$ e $101,325 kPa$) em função da pressão relativa empregada (razão entre a pressão de trabalho e a pressão de vapor de gás na temperatura da análise). A temperatura da análise foi de $300^\circ C$.

Figura 9 - Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 para o CAG natural (a) e para o CAG após a adsorção (b)



Fonte: Autora, 2023.

Através da Figura 9.a, é possível identificar a isoterma obtida como tipo I de acordo com a classificação da International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). Essa isoterma é característica de sólidos microporosos com alta seletividade, de forma que o adsorvente atua como uma peneira molecular. Percebe-se que após a adsorção (Figura 9.b), o sólido manteve a isoterma com mesmo comportamento, porém o volume de N_2 adsorvido nas pressões relativas foi menor que o volume obtido para o CAG natural. Essa diferença nos volumes entre as Figuras 9.a e 9.b indicam que os valores específicos das características texturais avaliadas alteraram após o processo de adsorção.

A Tabela 16 demonstra os resultados específicos de área superficial determinada pelo método BET e volume total e diâmetro médio dos poros obtidos por meio do método BJH para o CAG antes e após o processo de adsorção.

Tabela 16 - Resultados dos métodos BET/BJH do CAG antes e após a adsorção

Tipo de carvão ativado	Área de superfície BET ($m^2 g^{-1}$)	Volume total do poro ($cm^3 g^{-1}$)	Diâmetro médio do poro (Å)
CAG natural	534,415	0,120	4,818
CAG após adsorção	483,715	0,105	4,816

Fonte: Autora, 2023.

Observa-se através da Tabela 16 que os valores de área superficial, volume total do poro e diâmetro médio do poro alteraram após o processo de adsorção. O CAG natural apresentou uma área superficial de $534,41 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Apesar desse valor não ser muito elevado, estudos na literatura obtiveram valores próximos e encontraram ótimas eficiências ao empregar CAG na operação de adsorção (COSTA *et al.*, 2020a; DE CARVALHO *et al.* 2021; DE OLIVEIRA, 2022; DÁVILA *et al.*, 2021; HARO *et al.*, 2017; HÜBNER *et al.*, 2020). Após o processo de remoção, o sólido adsorvente saturado apresentou uma redução na área superficial para $483,71 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, aproximadamente 9,5% da área inicial, que pode ser atribuída a interação adsorbato-adsorvente e consequente preenchimento dos sítios ativos com a molécula de cafeína. Alguns autores na literatura já vêm atribuindo, também, a diminuição da área superficial de CAG após a adsorção ao evento de preenchimento dos sítios ativos pelas moléculas adsorvidas (COSTA *et al.*, 2020a; PEREIRA, 2015).

Ademais, Tabela 16 estabelece o volume total do poro do CAG natural como $0,12 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e do CAG após a adsorção como $0,10 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e o diâmetro médio do poro do CAG natural como $4,81 \text{ \AA}$ e do CAG após a adsorção como $4,81 \text{ \AA}$. Os diâmetros médios encontrados estão dentro da faixa da IUPAC de $<200 \text{ \AA}$ que caracteriza os sólidos como microporosos. Esse resultado ratifica as isotermas encontradas pela análise BET (Figura 7). Estudos na literatura já reportaram valores próximos para o diâmetro médio do poro para o CAG antes da adsorção (COSTA *et al.*, 2020a; DÁVILA *et al.*, 2021; HARO *et al.*, 2017). Em relação aos resultados antes e após a remoção, da mesma forma que a área superficial, o volume total do poro e o diâmetro médio do poro indicam que a adsorção não modificou significativamente as características texturais avaliadas do CAG e ele se manteve microporoso, sendo as reduções identificadas relacionadas a ocupação dos sítios ativos pelas moléculas de cafeína.

Costa *et al.* (2020a) empregaram um CAG com características texturais similares ao sólido utilizado no presente trabalho para a adsorção de tetraciclina. A área superficial do material antes e após a adsorção correspondeu a $508,12$ e $405,78 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente, enquanto o diâmetro do poro antes e após o processo de remoção foi de $4,83$ e $4,81 \text{ \AA}$, respectivamente. Os autores definiram a diminuição da área superficial do carvão ativado após a adsorção como consequência do preenchimento dos sítios ativos com a molécula do poluente. Diante disso, nota-se que o CAG utilizado pelos autores apresentou um comportamento semelhante na adsorção da tetraciclina quando comparado as características texturais obtidas após a adsorção de cafeína na pesquisa atual.

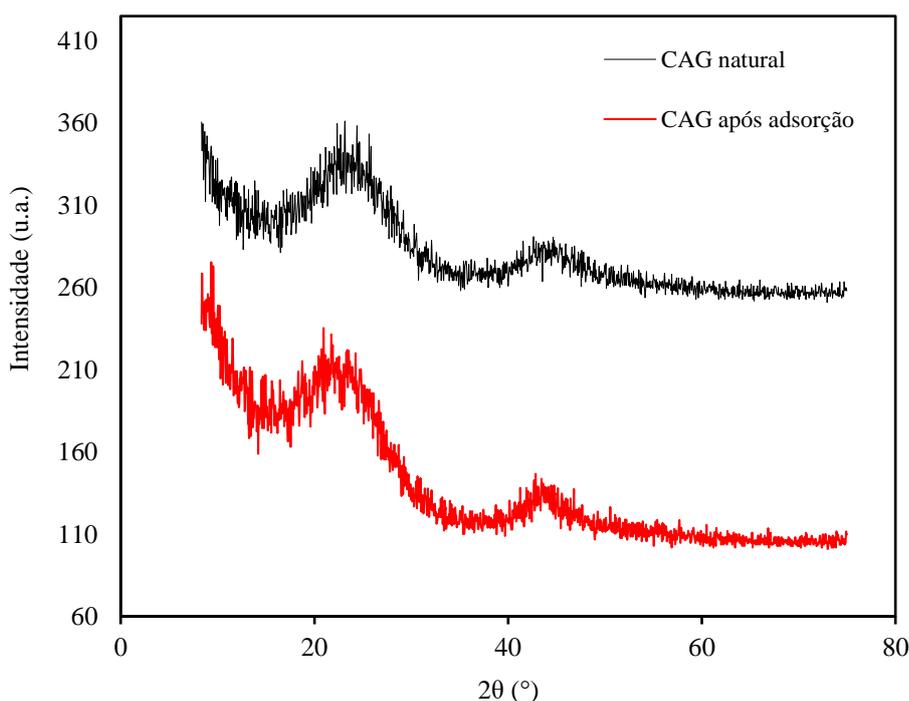
Santos (2021) avaliou a área superficial de CAG saturado com o poluente orgânico azul de metileno. O CAG avaliado apresentava partículas com diâmetro de 0,29 a 0,42 mm. A área superficial do sólido antes da adsorção correspondeu a $385,28 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e após a adsorção a $352,58 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Embora o sólido avaliado pelo autor tenha apresentado uma área superficial inicial menor que o CAG da atual pesquisa ($534,41 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), evidencia-se que após a adsorção de azul de metileno a área superficial reduziu 8,55%, valor próximo ao obtido no presente trabalho (~9,5%).

Costa *et al.* (2020b) estudou a aplicação de CAG comercial e CAG modificado com cloreto de ferro, sulfato de cobre e peróxido de hidrogênio na remoção de tetraciclina em água por adsorção. Os carvões modificados apresentaram áreas superficiais na faixa de 530 a $580 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e após a adsorção manteve-se entre 530 e $550 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. O CAG modificado com peróxido de hidrogênio apresentou uma redução de ~8% na área superficial, enquanto os demais apresentaram áreas com diminuição de ~2%. Essa diferença nas reduções das áreas pode ser atribuída aos diferentes grupos funcionais inseridos na superfície do sólido durante a modificação.

5.1.1.3 Difratomia de Raios X (DRX)

A caracterização cristalográfica do CAG antes e depois da adsorção de cafeína foi examinada por medições de DRX. A Figura 10 mostra os padrões de raios X para os sólidos.

Figura 10 - Padrões de raios X para o CAG antes e depois da adsorção de cafeína



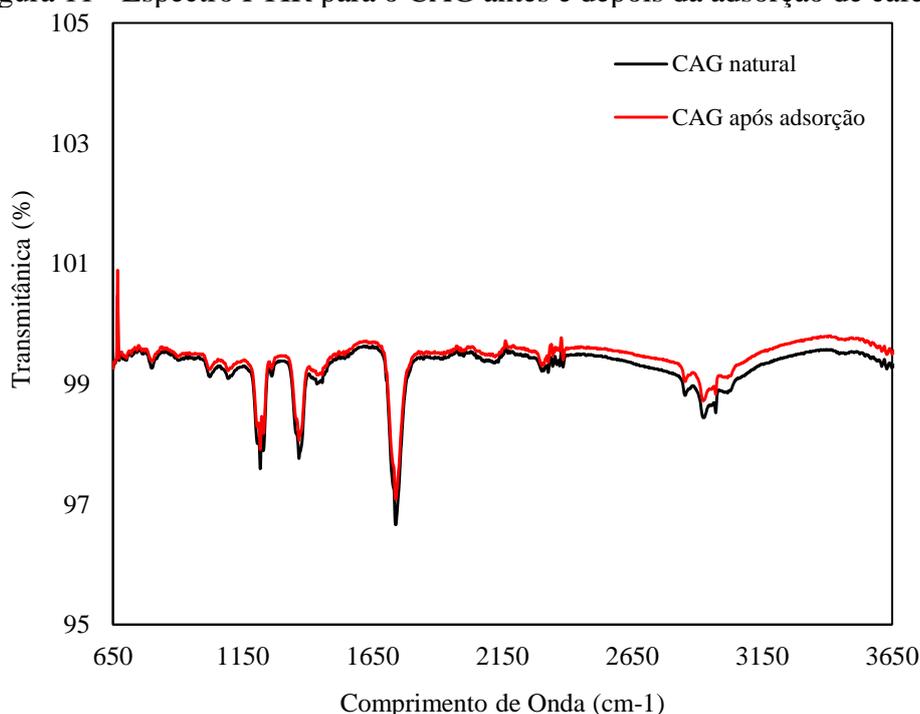
Fonte: Autora, 2023.

De acordo com a Figura 10, o padrão obtido para o carvão ativado antes e depois da adsorção reflete a estrutura característica dos carvões ativados com reflexões principais em aproximadamente 25° e 45° (BEDIA *et al.*, 2020; XU *et al.*, 2018). O pico em 25° é típico da estrutura de carbonos aromáticos desordenados, enquanto o pico em 45° está associado aos planos da estrutura hexagonal da fase de grafite, evidenciando o comportamento característico de sólidos amorfos não cristalinos, ou seja, estrutura gráfica desordenada (BEDIA *et al.*, 2020; CARABINEIRO *et al.*, 2011; MEDINA *et al.*, 2021; XU *et al.*, 2018). Após a adsorção de cafeína, o padrão de difração do carvão ativado não mudou significativamente, mas houve uma leve diminuição na intensidade do sinal como pode ser visto na Figura 10. Essa redução de intensidade pode ser atribuída à interação entre o sólido adsorvente e a cafeína. Além disso, a ausência de deslocamentos nos espaçamentos basais entre os picos indica que a interação predominante entre a cafeína e o carvão ativado ocorreu na superfície do material (BELTRAME *et al.*, 2018; DE OLIVEIRA, 2022; SANTOS, 2020).

5.1.1.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A caracterização dos grupos funcionais presentes no CAG antes e depois da adsorção de cafeína foi analisada pelo método FTIR a fim de estudar a composição química do sólido escolhido. A Figura 11 mostra os picos correspondentes a certas vibrações dos materiais analisados (CAG antes e depois da adsorção de cafeína).

Figura 11 - Espectro FTIR para o CAG antes e depois da adsorção de cafeína



Fonte: Autora, 2023.

Diante da Figura 11 identifica-se, em ambos os espectros, 3 picos maiores entre as faixas de 1200 a 1800 cm^{-1} e, pequenas alterações em 765 cm^{-1} , entre os comprimentos de 2300 a 2500 cm^{-1} e entre 2800 e 3000 cm^{-1} . O pico em $\sim 1250 \text{ cm}^{-1}$ indica o estiramento de C–O em ácidos carboxílicos, anidridos, fenóis, lactonas e éteres (CARABINEIRO *et al.*, 2011). O pico em 1347 é atribuído ao grupo funcional hidroxila -OH (THIRAVETYAN & SUKSABYE, 2012). Já, o pico em ~ 1750 é atribuído ao estiramento da ligação C=O em ácidos carboxílicos, anidridos e lactonas (CARABINEIRO *et al.*, 2011). Com relação as pequenas alterações, em 765 cm^{-1} sugere-se a presença de grupos amina (-NH) (THIRAVETYAN & SUKSABYE, 2012), em 2360 cm^{-1} identifica-se estruturas de carbonila (C=O) e entre 2850 e 2920 cm^{-1} verifica-se o estiramento de grupos alifáticos - grupos metila ou metileno (ÁLVAREZ-TORRELLAS *et al.*, 2016).

Embora a técnica de FTIR não seja quantitativa, ela é importante principalmente para identificação de grupos funcionais criados ou destruídos no sólido adsorvente como resultado de modificações na superfície, ou seja, nesse trabalho a sua importância baseia-se principalmente na observação dos grupos funcionais no CAG após a adsorção e após o processo combinado. Da mesma forma que na análise de DRX no 5.1.1.3, nota-se a partir da Figura 11 que no gráfico de FTIR também não ocorreu mudanças significativas em relação a composição química do CAG antes e depois da adsorção, o que traz indícios de um processo de fisissorção da cafeína com o sólido adsorvente.

5.1.2 Análise estatística dos ensaios individuais de adsorção

Para avaliar a remoção de cafeína em solução aquosa utilizando CAG como adsorvente foram realizados teste de adsorção em batelada variando os parâmetros de pH, concentração de sólido e tempo de contato (variáveis independentes). Os ensaios foram realizados a partir do delineamento de Box-Behnken de 3 fatores/1 bloco/15 execuções com 3 níveis. As variáveis respostas analisadas foram concentração final (C_F) e de remoção de cafeína.

Os resultados de C_F e de remoção de cafeína encontrados para os níveis de pH, concentração de sólido adsorvente e tempo de contato estudados estão apresentados na Tabela 17. Os resultados experimentais do delineamento de Box-Behnken foram calculados através do software Statistica 14.

Tabela 17 - Valores codificados e respostas de C_F e remoção de CAF em solução de concentração inicial 20 mg L^{-1} , onde C_{ads} é concentração de CAG e t é o tempo de contato

Experimento	pH	C_{ads} (g L^{-1})	t (min)	C_F (mg L^{-1})	Remoção (%)
1	7 (0)	10,0 (1)	120 (1)	1,91	90,27
2	3 (-1)	5,5 (0)	120 (1)	1,53	92,18
3	3 (-1)	1,0 (-1)	65 (0)	14,80	24,56
4	3 (-1)	10,0 (1)	65 (0)	1,29	93,40
5	11 (1)	10,0 (1)	65 (0)	2,97	84,86
6	7 (0)	5,5 (0)	65 (0)	5,36	72,65
7	7 (0)	5,5 (0)	65 (0)	5,04	74,32
8	7 (0)	5,5 (0)	65 (0)	4,64	76,36
9	7 (0)	1,0 (-1)	10 (-1)	19,12	2,48
10	11 (1)	1,0 (-1)	65 (0)	14,83	24,39
11	11 (1)	5,5 (0)	120 (1)	2,01	89,73
12	11 (1)	5,5 (0)	10 (-1)	15,23	22,35
13	3 (-1)	5,5 (0)	10 (-1)	13,70	30,14
14	7 (0)	10,0 (1)	10 (-1)	11,58	40,95
15	7 (0)	1,0 (-1)	120 (1)	12,45	36,53

Fonte: Autora, 2023.

De acordo com as condições utilizadas no processo de adsorção, a concentração final de cafeína nos ensaios variou de 1,29 a 19,12 mg L^{-1} , enquanto a remoção de cafeína variou de 2,48% a 93,40%. As respostas dos três pontos centrais apresentaram pequena variação, indicando boa repetibilidade do processo. As análises estatísticas foram realizadas separadamente para as duas funções respostas e estão descritas nos itens 5.2.1 e 5.2.2.

5.1.2.1 Função resposta: remoção de cafeína

A partir da Tabela 17, observa-se que dentro das condições estudadas a remoção de cafeína variou de 2,48% a 93,40%. Essa ampla faixa de resultados é interessante quando se analisa delineamentos experimentais através da metodologia de superfície de resposta, pois não tendencia a otimização errônea de parâmetros e as curvas ilustram o comportamento em uma ampla faixa de resultados. Através do software Statistica calculou-se os coeficientes de regressão para os resultados obtidos nos ensaios de adsorção. O modelo de segunda ordem que relaciona a remoção de cafeína em função das variáveis independentes está apresentado

na Equação 17, a qual exibe o modelo em função das variáveis codificadas, onde “x” é o pH, “y” é a dosagem de adsorvente em g L⁻¹ e “z” é o tempo de contato em minutos.

$$\begin{aligned} \text{Remoção de cafeína} = & -0,3152 + 0,0036 x - 0,0005 x^2 + 1,5112 y - 0,8316 y^2 + \\ & 0,0100 z - 4,9737e-05 z^2 - 0,0116 xy + 6,0683e-05 xz + 0,0015 yz \end{aligned} \quad (17)$$

A significância das variáveis, das interações e dos efeitos quadráticos foi investigada por meio de análise de variância (ANOVA) e a Tabela 18 apresenta os resultados obtidos, onde SS é a soma dos quadrados, DF é o grau de liberdade, MS é o quadrado médio.

Tabela 18 - Análise de variância (ANOVA) para a função resposta remoção de cafeína

Fatores	SS	DF	MS	F-valor	p-valor
pH (L)	0,004487	1	0,004487	0,50475	0,509176
pH (Q)	0,000238	1	0,000238	0,02673	0,876538
m _{ads} (L)	0,613448	1	0,613448	69,01225	0,000413
m _{ads} (Q)	0,104703	1	0,104703	11,77900	0,018594
t (L)	0,565990	1	0,565990	63,67332	0,000499
t (Q)	0,083580	1	0,083580	9,40267	0,027899
pH (L) x m _{ads} (L)	0,001750	1	0,001750	0,19691	0,675773
pH (L) x t (L)	0,000713	1	0,000713	0,08020	0,788373
m _{ads} (L) x t (L)	0,005831	1	0,005831	0,65597	0,454788
Erro	0,044445	5	0,008889	-	-
Total SS	1,412402	14	-	-	-

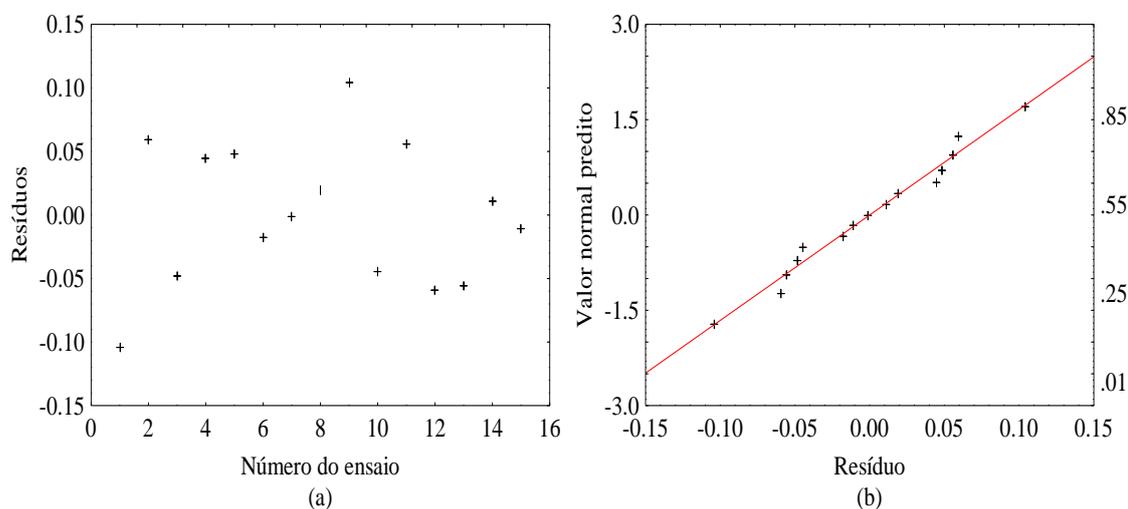
Fonte: Autora, 2023.

De acordo com Rodrigues e Iemma (2015) a interpretação individual dos efeitos principais é permitida apenas no caso de o efeito da interação das variáveis não ser significativo. Caso contrário, deve-se construir e analisar hipóteses sobre os níveis de fator dentro de cada nível do outro fator. Conforme apresenta a Tabela 18, os termos lineares e quadráticos das variáveis de tempo de contato e dosagem de adsorvente foram estatisticamente significativos ao nível de 5% de significância, visto que os valores de p-valor são menores que 0,05. Enquanto as demais variáveis apresentam p-valor maior que 0,05 e, por isso, não demonstram influência significativa no processo de adsorção de cafeína em carvão ativado granular. Dessa forma, os resultados dos parâmetros de tempo de contato e dosagem de adsorvente podem ser analisados de forma individual.

A significância dos parâmetros de tempo de contato e dosagem de adsorvente também pode ser comprovada através dos seus valores-F presentes na Tabela 18, de modo que valores-F maiores que o valor-F calculado (F_{calc}) indicam efeito significativo do parâmetro no modelo. O valor-F calculado para o modelo corresponde a 2,77 e é inferior aos valores de 69,01, 11,78, 63,67 e 9,40 dos parâmetros de dosagem de adsorvente linear e quadrático e de tempo de contato linear e quadrático, respectivamente. Os efeitos do pH e da interação das três variáveis independentes não são estatisticamente significativos, visto que seus valores-F são menores que o F_{calc} .

A Figura 10 permite a análise dos erros de ajuste, os quais precisam ser independentes e normalmente distribuídos para validar o modelo previsto. A Figura 10.a mostra o gráfico dos ensaios versus resíduos e a Figura 10.b apresenta o gráfico normal dos resíduos.

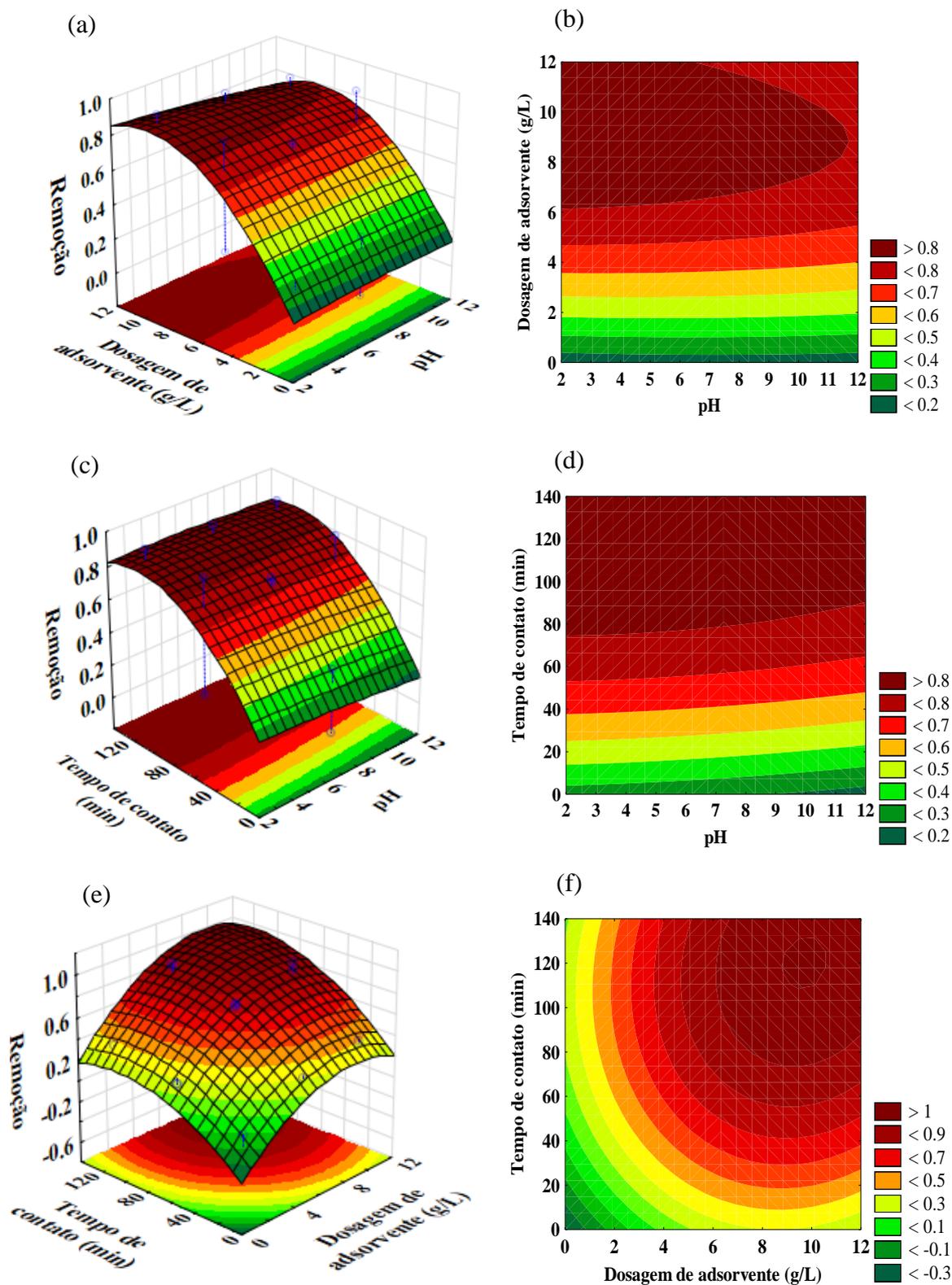
Figura 12 - (a) Ensaios versus resíduos; (b) Gráfico normal dos resíduos



Fonte: Autora, 2023.

A Figura 10.a mostra que, embora o resíduo do ensaio 1 esteja um pouco mais distante que os demais, há uma distribuição aleatória entre os resíduos de todos os ensaios, sugerindo resíduos independentes. Já, a Figura 10.b, indica que não há falta de normalidade dos resíduos, visto que não há pontos muito distantes da reta linear. Além disso, o percentual de variância explicada para o ajuste foi 96,85%. Diante disso, pode-se concluir que o modelo previsto satisfaz os dados experimentais obtidos e a análise do comportamento das variáveis independentes para a remoção de cafeína pode ser alcançada através das superfícies de resposta e curvas de contorno apresentadas na Figura 13.

Figura 13 - Superfícies de resposta e curvas de contorno para a remoção de cafeína em função de pH e dosagem de adsorvente (a) e (b), pH e tempo de contato (c) e (d) e dosagem de adsorvente e tempo de contato (e) e (f)



Fonte: Autora, 2023.

Através das Figuras 13.a e 13.b percebe-se que um aumento da dosagem de adsorvente resulta em maior remoção de cafeína da solução, ou seja, favorece o processo de adsorção, dentro do esperado. No entanto, o aumento da dosagem de CAG na faixa avaliada (1 a 10 g L⁻¹) apresenta um comportamento de ponto máximo próximo ao limite superior avaliado, o que demonstra que faixas acima desse valor (10 g L⁻¹) podem sobrepor os sítios ativos do adsorvente, dificultando a estabilização das moléculas adsorvidas na superfície do sólido e reduzindo a quantidade de cafeína removida por massa de sólido.

Conforme ilustra as Figuras 13.c e 13.d um maior tempo de contato resulta em maiores taxas de remoção de cafeína, permitindo o atingimento da capacidade máxima de adsorção do sistema. Esse aumento do tempo de contato favorece a quantidade adsorvida até o sistema atingir o equilíbrio e, após esse momento, a concentração de cafeína na solução permanece constante, visto que os poros do sólido adsorvente antes livres estão preenchidos. Percebe-se, também, que a remoção de cafeína não é proporcional ao tempo de contato, sendo que nos primeiros 60 minutos a remoção supera 80%. A maior velocidade de adsorção no início do processo pode ser atribuída a maior disponibilidade de sítios ativos na superfície do adsorvente e à medida que a cafeína é adsorvida, o número de sítios disponíveis diminui e a velocidade de reação diminui.

De acordo com as Figuras 13.e e 13.f, além do aumento individual dos parâmetros de dosagem de adsorvente e de tempo de contato promoverem um aumento na remoção de cafeína, o aumento simultâneo desses parâmetros garante uma maior remoção do contaminante para a superfície do carvão ativado no sistema estudado. Ao aumentar a dosagem de adsorvente, facilita-se a remoção da cafeína, no entanto ocorre a sobreposição dos sítios ativos e ao longo do tempo a velocidade de reação reduz devido a adsorção do poluente na superfície do carvão ativado. Ao aumentar o tempo de contato, é possível alcançar a capacidade de remoção total do adsorvente e, por isso, a maior remoção de cafeína no sistema é atingida quando esses dois parâmetros são aumentados simultaneamente.

Quanto ao pH, a análise ANOVA, conforme demonstrado na Tabela 18, e os gráficos de superfícies de resposta e curvas de contorno, representados na Figura 13, apontam que essa variável não exerceu um impacto significativo nas condições estudadas. Essa observação pode ser explicada pelos valores de pH_{PCZ} do sólido e do pKa do poluente. O pKa da cafeína é alto (10,4) e favorece a adsorção quando o pH da solução é menor que esse valor, ou seja, o elevado pKa do poluente exerceu um impacto positivo na eficiência de remoção para toda faixa de pH avaliada (3 a 11). Além disso, o pH_{PCZ} do CAG foi 7,36, o que significa que em pHs menores

que esse a superfície do sólido tem carga positiva e favorece a adsorção de ânions como a molécula de cafeína.

A Tabela 19 apresenta os valores críticos obtidos através do planejamento experimental para a remoção de cafeína com CAG, ou seja, apresenta os valores ótimos dos parâmetros independentes estudados utilizando-se o modelo de segunda ordem proposto.

Tabela 19 - Valores críticos do delineamento experimental

Fatores	Mínimo	Ponto ótimo	Máximo
pH	3	-	11
C_{ads} (g L ⁻¹)	1	10	10
Tempo de contato (min)	10	116	120

Fonte: Autora, 2023.

De acordo com a Tabela 19, dentro da faixa predeterminada do estudo, o ponto ótimo de concentração de adsorvente está próximo à faixa máxima estudada (10 g L⁻¹). Resultados semelhantes, para a concentração de adsorvente, foram encontrados por outros autores. Segundo De Oliveira (2022) e François *et al.* (2016), ao aumentar a concentração de CAG a remoção de cafeína também aumentou até a saturação do sólido adsorvente, sendo o ponto ótimo a concentração de 10 g L⁻¹. Kaur *et al.* (2018) utilizou o mesmo valor de 10 g L⁻¹ para a adsorção de cafeína, porém para o carvão ativado na forma de pó. Enquanto, Dávila *et al.* (2021) utilizou 8 g L⁻¹ de carvão ativado comercial na adsorção de cafeína.

O resultado ótimo obtido no presente trabalho para o tempo de contato foi de 116 minutos conforme mostra a Tabela 19. Resultados semelhantes, para o tempo de contato, foram encontrados por outros autores. De Oliveira (2022) e por Gil *et al.* (2018) utilizaram 120 min para a adsorção de cafeína em carvão ativado granular comercial em temperaturas de 25 °C e ambiente, respectivamente. Contudo, o tempo de contato ótimo é diretamente influenciado pelas demais variáveis como temperatura e matéria-prima do sólido adsorvente. Oliveira *et al.* (2022) utilizaram 40 min de tempo de contato, porém a temperatura maior (30 °C) pode ter favorecido a adsorção, além de o carvão ativado ter sintetizado com matéria-prima (folha de coco) diferente do comercial. Ademais, Oni *et al.* (2021) sintetizou um carvão ativado a partir da fruta velvet nigeriana que empregou 40 min como tempo de contato ótimo, sendo mais um exemplo de que diferenças entre a matéria-prima do carvão podem gerar tempos de contato ótimos diferentes, pois a cinética de adsorção é única para cada sólido adsorvente.

No que se refere ao pH, o pH ótimo encontrado para o planejamento experimental realizado corresponde a um valor menor que 3, ou seja, menor que a faixa de pH avaliada. No entanto, como o pH não é um parâmetro significativo no modelo proposto, o seu ponto ótimo foi definido como pH natural da solução de 20 mg L⁻¹ de cafeína (~pH 6) a fim de facilitar o processo de tratamento de efluentes. O pH natural torna o processo de adsorção mais sustentável, visto que o pH exigido para descarregamento de efluentes em águas residuais se encontra na faixa de pH neutro. Resultados similares quanto à influência do pH foram identificados em outros estudos da literatura. De acordo com De Oliveira (2022), o pH não obteve influência na eficiência de remoção da cafeína utilizando CAG comercial. Além disso, Dávila *et al.* (2021) também indicou que o pH não foi significativo na remoção de cafeína por carvão ativado comercial. Já, François *et al.* (2016) constatou que não houve variações significativas na eficiência de remoção de cafeína entre a faixa de pH de 2 a 8.

De Oliveira (2022) estudou a adsorção de cafeína em CAG para diferentes temperaturas de processo. As melhores condições para remoção de cafeína foram pH de 6, dosagem de adsorvente de 10 g L⁻¹ e 120 min de tempo de contato, de modo que nessas condições a autora alcançou uma remoção acima de 96% em 25 °C. A concentração inicial de cafeína foi 10 mg L⁻¹, resultando em uma concentração final de 0,4 mg L⁻¹ após a adsorção. Nessas mesmas condições de dosagem de adsorvente e tempo de contato, mas para um pH de 7 e concentração inicial de cafeína de 20 mg L⁻¹, o presente trabalho apresentou uma remoção de ~90%, evidenciando que o procedimento apresenta confiabilidade e pode ser replicado sem grande variabilidade.

Dávila *et al.* (2021) em seu estudo de remoção de cafeína por adsorção em carvão ativado obtiveram 88% de remoção nas condições ótimas de pH natural, concentração de adsorvente de 8 g L⁻¹, 60 minutos e concentração inicial de cafeína de 20 mg L⁻¹. Destaca-se a ótima eficiência obtida pelos autores para um tempo ótimo menor e menor concentração de adsorvente. No presente trabalho não foi realizado um ensaio de adsorção no planejamento de Box Behnken nesses valores em específico, mas ao empregar o modelo matemático da Equação 17 para esses valores obtém-se uma remoção teórica de 82%, indicando que além de o procedimento apresentar confiabilidade e poder ser replicado sem grande variabilidade, o modelo matemático também pode ser usado para analisar valores experimentais de outros trabalhos.

Hübner (2020) avaliou a capacidade do carvão ativado adsorver cafeína múltiplas vezes e nas condições experimentadas encontrou os valores ótimos de pH natural, 50 minutos

de tempo de contato e concentração de adsorvente de 10 g L⁻¹, obtendo remoções próximas a 85% para soluções iniciais de 10 e 20 mg L⁻¹ de cafeína. Quando aplicado esses parâmetros ao modelo predito tem-se uma remoção teórica de 77%, mostrando que a diminuição do tempo impacta de forma mais intensa na redução da adsorção para os parâmetros utilizados no presente trabalho.

Kaur *et al.* (2017) avaliaram a adsorção de cafeína em carvão ativado utilizando 1,0 mg L⁻¹ de concentração inicial do poluente. Os autores alcançaram uma remoção de 56% empregando as condições de concentração de adsorvente de 10 mg L⁻¹, 4 h de tempo de contato, 30 °C e pH 4. Mesmo ao utilizar um tempo de contato e temperatura superior, observa-se que os autores não conseguiram atingir uma eficiência de remoção ótima para uma concentração de cafeína baixa (1,0 mg L⁻¹), indicando que para essas faixas de concentração do poluente a adsorção não foi efetiva. Esse fato é importante, pois no presente trabalho e nos três descritos acima, a concentração residual de cafeína após a adsorção se manteve na faixa de 1,0 mg L⁻¹, ou seja, para remover baixos residuais de cafeína nas águas necessita-se o emprego de outro método de tratamento terciário de efluentes.

5.1.2.2 Função resposta: Concentração final de cafeína (C_F)

De acordo com a Tabela 17, observa-se que dentro das condições estudadas a C_f de cafeína variou de 1,29 a 19,12 mg L⁻¹. Através do software Statistica foram estimados os coeficientes de regressão para os resultados obtidos nos ensaios de adsorção. O modelo de segunda ordem que relaciona a concentração final de cafeína em função das variáveis independentes está apresentado na Equação 18, a qual exhibe o modelo em função das variáveis codificadas, onde “x” é o pH, “y” é a dosagem de adsorvente em g L⁻¹ e “z” é o tempo de contato em minutos.

$$C_F = 25,7924 - 0,0695 x + 0,0098 x^2 - 29,6370 y + 16,3088 y^2 - 0,1966 z + \quad (18) \\ 0,0010 z^2 + 0,2279 xy - 0,0012 yz - 0,0303 yz$$

Similar a análise realizada para a remoção de cafeína, a significância das variáveis, das interações e dos efeitos quadráticos para a concentração final de cafeína foi investigada por meio da ANOVA. A Tabela 20 apresenta os resultados obtidos para a variável concentração final de cafeína.

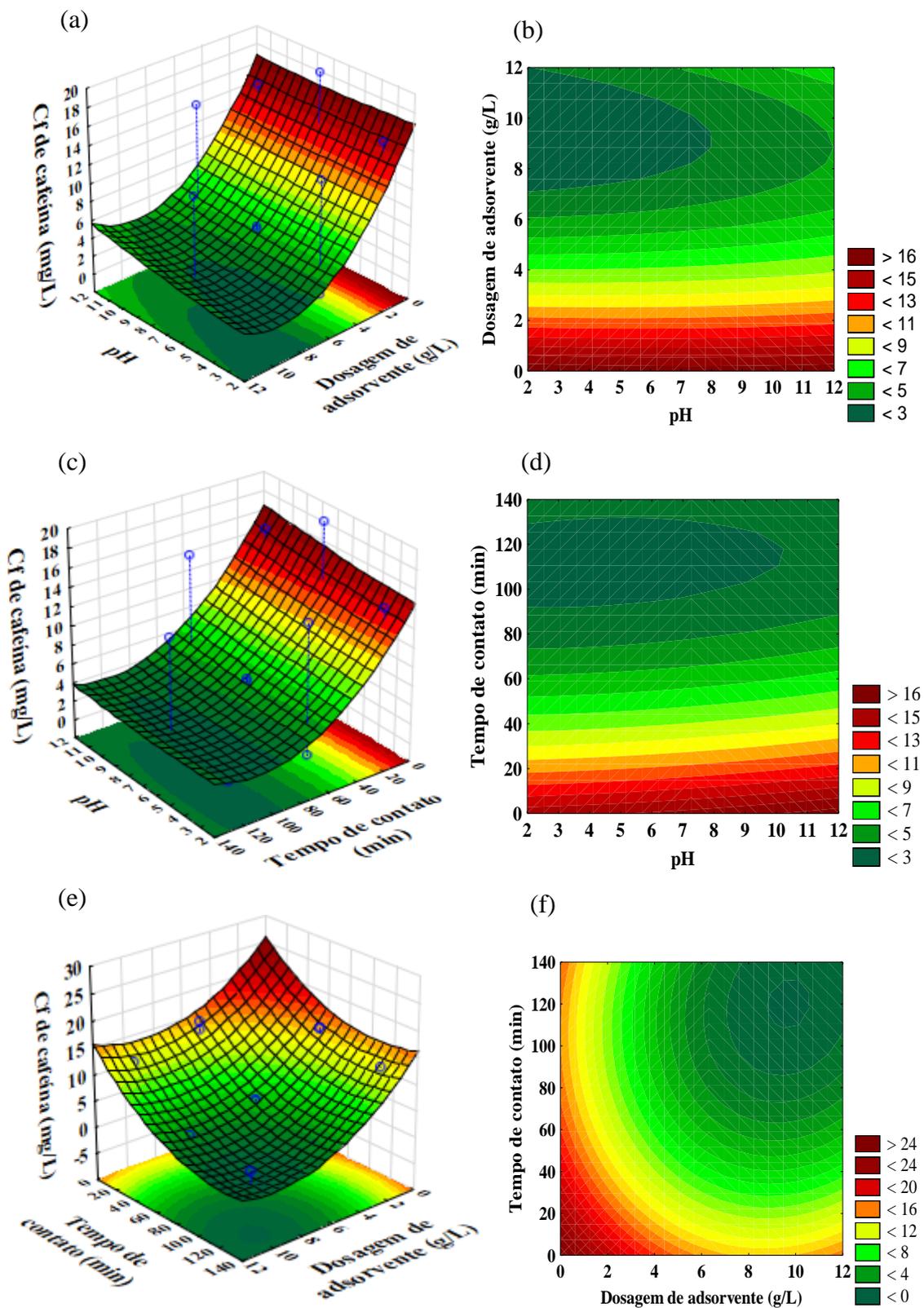
Tabela 20 - Análise de variância (ANOVA) para a função resposta C_F de cafeína

Fatores	SS	DF	MS	F	p
pH (L)	1,7257	1	1,7257	0,50475	0,509176
pH (Q)	0,0914	1	0,0914	0,02673	0,876538
m_{ads} (L)	235,9451	1	235,9451	69,01225	0,000413
m_{ads} (Q)	40,2711	1	40,2711	11,77900	0,018594
t (L)	217,6919	1	217,6919	63,67332	0,000499
t (Q)	32,1467	1	32,1467	9,40267	0,027899
pH (L) x m_{ads} (L)	0,6732	1	0,6732	0,19691	0,675773
pH (L) x t (L)	0,2742	1	0,2742	0,08020	0,788373
m_{ads} (L) x t (L)	2,2427	1	2,2427	0,65597	0,454788
Erro	17,0944	5	3,4189		
Total SS	543,2402	14			

Fonte: Autora, 2023.

Embora os resultados da soma dos quadrados e da média dos quadrados sejam diferentes para a análise de variância da C_F de cafeína, os valores-p e valores-F são os mesmos da ANOVA descrita no item 5.2.1. Não há diferença nos dados, visto que a remoção é calculada a partir das concentrações iniciais e finais de cafeína como mostra a Equação 13 e, dessa forma, as duas variáveis respostas apresentam a mesma variância estatística. Assim, os termos lineares e quadráticos das variáveis de tempo de contato e dosagem de adsorvente também foram estatisticamente significativos ao nível de 5% de significância ($p < 0,05$ e $F > F_{calc}$) para a variável resposta C_F de cafeína e podem ser analisados de forma individual. A distribuição dos erros de ajuste mostrou-se independente e normalmente distribuídos da mesma forma que no item 5.2.1 e o percentual de variância explicada para o ajuste manteve-se em 96,85%. Dessa forma, o modelo previsto na Equação 18 satisfaz os dados experimentais obtidos e a análise do comportamento das variáveis independentes para a C_F de cafeína pode ser realizada através das superfícies de resposta e curvas de contorno apresentadas na Figura 14.

Figura 14 - Superfícies de resposta e curvas de contorno para a C_F de cafeína em função de pH e dosagem de adsorvente (a) e (b), pH e tempo de contato (c) e (d) e dosagem de adsorvente e tempo de contato (e) e (f)



Fonte: Autora, 2023.

As Figuras 14.a e 14.b evidenciam que o aumento da dosagem de adsorvente resulta em uma menor C_F de cafeína, ou seja, uma maior remoção de cafeína da solução. O aumento da dosagem de adsorvente na faixa avaliada apresenta um comportamento de ponto mínimo próximo ao limite superior avaliado, o que demonstra que faixas acima de 10 g L^{-1} podem sobrepor os sítios ativos do adsorvente, dificultar a estabilização das moléculas adsorvidas na superfície do sólido e reduzir a quantidade de cafeína removida por massa de sólido. O pH não impactou significativamente, visto que o aumento dessa variável não resulta em um decréscimo relevante na C_F de cafeína.

As Figuras 14.c e 14.d ilustram que um maior tempo de contato resulta em menores C_F de cafeína, permitindo o atingimento da capacidade máxima de adsorção do sistema. Esse aumento do tempo de contato favorece a quantidade adsorvida até o sistema atingir o equilíbrio e, após esse momento, a concentração de cafeína na solução permanece constante, visto que os poros livres do sólido adsorvente vão sendo preenchidos. O pH não impactou significativamente, visto que o aumento dessa variável não resulta em um decréscimo relevante na C_F de cafeína.

Já, nas Figuras 14.e e 14.f, além do aumento individual dos parâmetros de dosagem de adsorvente e de tempo de contato promoverem uma diminuição na C_F de cafeína, o aumento simultâneo desses parâmetros garante uma maior remoção do contaminante para a superfície do carvão ativado. Ao aumentar a dosagem de adsorvente, facilita-se a remoção da cafeína, no entanto ocorre a sobreposição dos sítios ativos e ao longo do tempo a velocidade de reação reduz devido a adsorção do poluente na superfície do carvão ativado (YAGUB *et al.*, 2014). Ao aumentar o tempo de contato, é possível alcançar a capacidade máxima de adsorção do adsorvente e, por isso, a menor C_F de cafeína no sistema é atingida quando esses dois parâmetros são aumentados simultaneamente.

Os valores críticos obtidos através do planejamento experimental para a C_F de cafeína com carvão ativado natural são os mesmos comentados no item 5.2.1. A menor C_F de cafeína foi encontrada bem próxima ao nível máximo de dosagem de adsorvente 10 g L^{-1} e no tempo de contato de 116 minutos. O pH ótimo apresentou valor menor que 3, ou seja, menor que a faixa de pH avaliada. No entanto, como o pH não é um parâmetro significativo no modelo proposto, o seu ponto ótimo foi definido sendo o pH natural da solução de cafeína.

5.2 ESTUDO DE DEGRADAÇÃO DE CAFEÍNA POR REAÇÃO FENTON

O estudo da técnica de Fenton de forma individual para degradação de cafeína foi realizada com o intuito de estudar o potencial dessa técnica e otimizá-la para posterior

aplicação no processo combinado proposto. Nesse estudo foi avaliado a degradação de cafeína em solução aquosa através de ensaios de reação Fenton em batelada variando as concentrações de H_2O_2 e Fe^{+2} em três níveis (variáveis independentes). Os ensaios realizados foram analisados com base na metodologia de superfície de resposta no software Statistica, sendo as variáveis respostas analisadas a C_F e degradação de cafeína. A Tabela 21 detalha os resultados de C_F e degradação da cafeína obtidos através das reações Fenton para diferentes concentrações de H_2O_2 e Fe^{+2} . Dessa forma, foi possível otimizar os as concentrações de H_2O_2 e Fe^{+2} .

Tabela 21 - Resultados de C_F (mg L^{-1}) e degradação da cafeína em solução aquosa variando a dosagem de H_2O_2 e $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ nas condições experimentais de pH inicial igual a 3 e concentração inicial de cafeína de 20 mg L^{-1}

Experimentos	H_2O_2 (g L^{-1})	Fe^{+2} (mg L^{-1})	Tempo de reação Fenton							
			5 minutos		15 minutos		30 minutos		60 minutos	
			C_F (mg L^{-1})	Degradação						
1	75,0	4,0	2,37	87,48%	0,45	97,61%	0,31	98,39%	0,57	96,98%
2	25,0	2,0	5,94	68,65%	4,57	75,88%	3,59	81,02%	3,70	80,46%
3	25,0	0,8	7,82	58,72%	6,64	64,92%	7,00	63,01%	7,54	60,17%
4	25,0	4,0	1,87	90,10%	2,62	86,18%	1,80	90,50%	1,59	91,58%
5	150,0	4,0	3,08	83,74%	2,33	87,70%	0,73	96,13%	0,21	98,92%
6	75,0	2,0	2,65	86,01%	1,73	90,85%	2,35	87,59%	1,22	93,57%
7	150,0	0,8	2,15	88,66%	0,31	98,35%	2,56	86,46%	0,67	96,46%
8	150,0	2,0	2,48	86,89%	3,82	79,83%	3,48	81,64%	0,73	96,12%

Fonte: Autora, 2023.

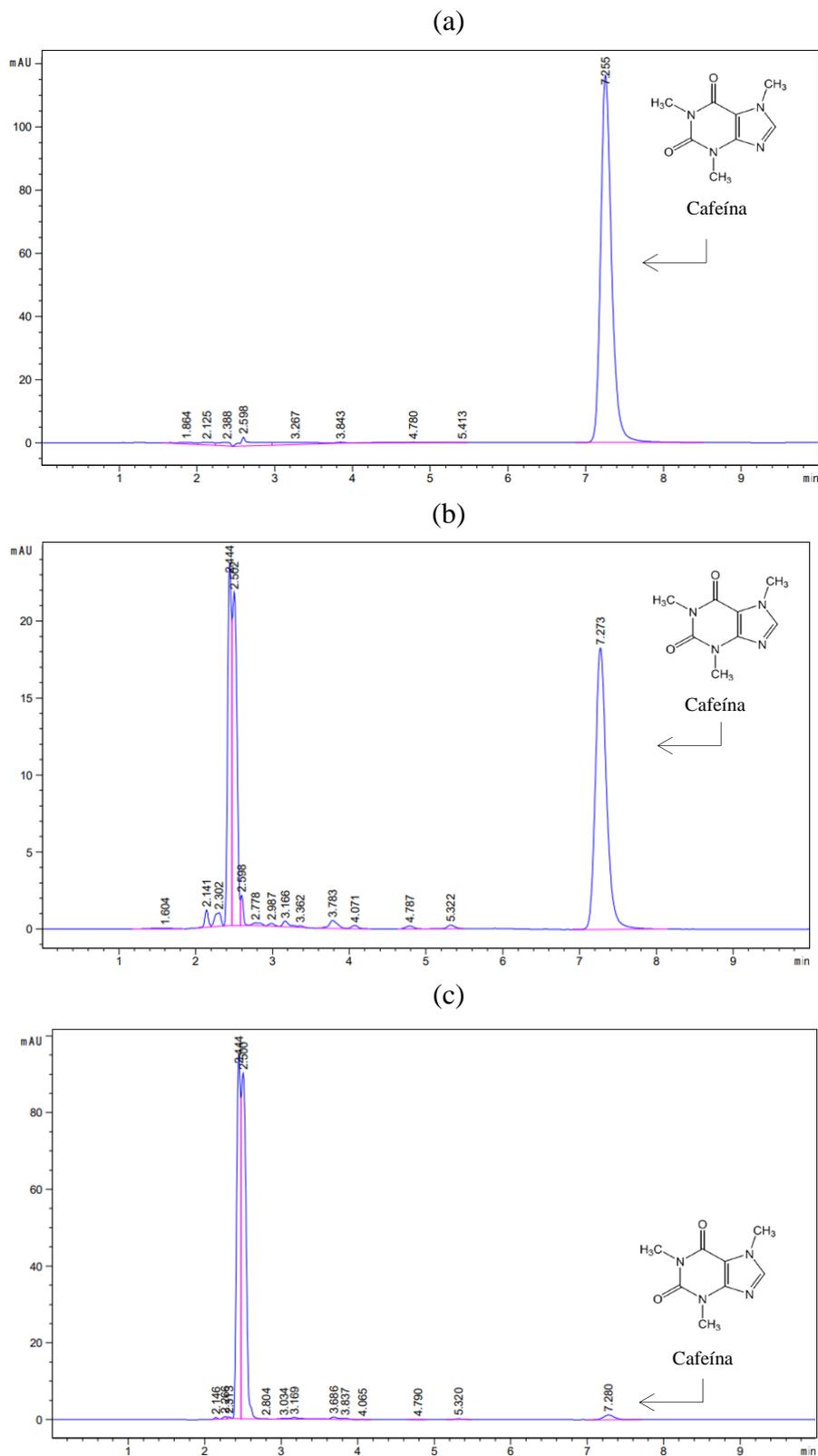
Preliminarmente, observa-se que, em geral, o aumento do tempo de reação Fenton promove maiores taxas de degradação da cafeína. Isso é evidenciado pela melhoria da degradação ao longo dos intervalos de tempo de 5, 15, 30 e 60 minutos, indicando que a reação continua a ocorrer com o passar do tempo. Por exemplo, o Experimento 1 com uma concentração de 75 mg L^{-1} de H_2O_2 e 4 mg L^{-1} de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ exibiu uma degradação de 87,48% em 5 minutos, que aumentou para 96,98% após 60 minutos. Similarmente, o Experimento 5 com 150 mg L^{-1} de H_2O_2 e 4 mg L^{-1} de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ degradou 83,74% de cafeína em 5 minutos, atingindo 98,92% após 60 minutos.

A degradação máxima de cafeína atingida nas condições avaliadas foi 98,92% em 60 min de reação Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 150/4 \text{ mg L}^{-1}$). Por outro lado, a mineralização dos ensaios não foi eficiente, sendo que o melhor resultado não ultrapassou 5% ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 25/4 \text{ mg L}^{-1}$ para 5 minutos de reação). Embora alcançado altas degradações, a mineralização mostrou-se lenta devido a formação de intermediários de reação como pode ser visto na Figura 13.

A Figura 13 apresenta os cromatogramas da análise de HPLC para a solução inicial de cafeína (20 mg L^{-1}) e para a solução de cafeína após 5 e 60 minutos de reação Fenton nas condições de 150 mg L^{-1} de H_2O_2 e 4 mg L^{-1} de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, sendo o tempo de retenção da cafeína em torno de 7 minutos. Os cromatogramas das Figuras 13.b e 13.c indicam que a velocidade de degradação é maior no início da reação, sendo que nos primeiros 5 minutos 83,74% da cafeína foi degradada e nos 55 minutos seguintes esse valor aumentou para 98,92%. A baixa mineralização pode ser explicada devido a deficiência de oxidantes na solução ao longo da reação, tornando a degradação dos subprodutos não eficientes. A rápida degradação da cafeína no início da reação e a baixa mineralização também foram evidenciadas por ROSAL *et al.* (2009) em seu estudo.

Observa-se na Figura 15 que para as condições estudadas a degradação do contaminante gerou moléculas de cadeias menores, com menor peso molecular e que apresentam tempos de retenção menores que 7 minutos. A mineralização deve ser buscada para evitar-se a geração de resíduos secundários críticos, pois os subprodutos podem ser mais tóxicos do que a molécula original (IOANNOU-TTOFA *et al.*, 2019). A taxa de geração de radicais hidroxila depende do poder oxidativo do processo, o qual é influenciado diretamente pela velocidade de reação da Equação 4.

Figura 15 - Cromatogramas da cafeína da solução inicial de 20 mg L⁻¹ (a) e após 5 minutos (b) e 60 minutos (c) de reação Fenton (H₂O₂/FeSO₄·7H₂O = 150/4 mg L⁻¹)



Fonte: Autora, 2023.

A figura 15.b mostra que os intermediários de reação foram detectados nos primeiros 5 minutos de reação e a quantidade em solução aumentou até o final dos 60 minutos de reação (Figura 15.c). Esse resultado mostra que a degradação da cafeína está sujeita a geração de intermediários orgânicos persistentes que não são facilmente oxidados. Em seu estudo, Ubillus (2020) obteve cromatogramas similares aos encontrados no presente trabalho.

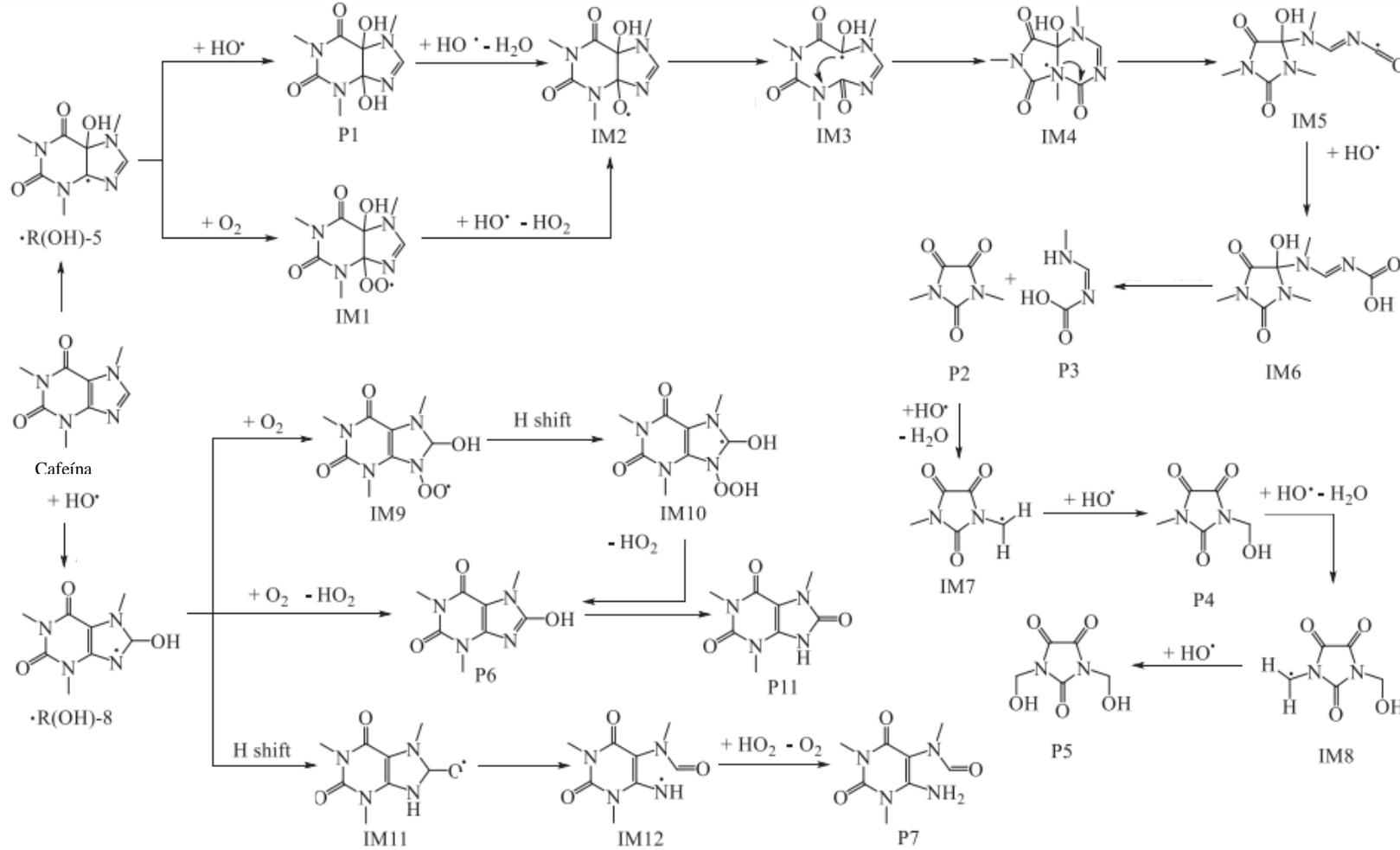
5.2.1 Possível mecanismo de degradação da cafeína

A identificação dos subprodutos formados, embora necessária, é complexa e demanda pesquisas focadas na rota de degradação da cafeína através de técnicas de química analítica como cromatografia acoplada a espectrometria de massa. Os subprodutos não foram identificados no presente trabalho visto não se ter acesso ao equipamento necessário para sua determinação no DEQUI/UFRGS. Contudo, baseou-se nos trabalhos de Dalmázio *et al.* (2005), De Oliveira *et al.* (2015), Li *et al.* (2021) Rosal *et al.* (2009) e Ziylan-Yavas *et al.* (2021) para avaliação desse tópico, pois esses autores já abordaram possíveis rotas de degradação da cafeína.

Dalmázio *et al.* (2005) relataram intermediários de reação de oxidação da cafeína sob as condições da reação de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 1/15 \text{ mol L}^{-1}$). Em um recente estudo Li *et al.* (2021) propuseram um mecanismo computacional teórico da degradação da cafeína por $\bullet\text{OH}$, o qual mostrou-se muito similar a rota descrita anteriormente por Dalmázio *et al.* (2005). Em resumo, os autores indicam que a oxidação da cafeína por Fenton gera intermediários orgânicos persistentes que apresentam uma resistência superior à oxidação em comparação com a cafeína.

A Figura 16 apresenta a rota de degradação teórica da cafeína desenvolvida por Li *et al.* (2021), a qual é específica para a degradação pelo radical hidroxila. De acordo com a Figura 14, a degradação da cafeína por $\bullet\text{OH}$ inicia pela porção imidazol da cafeína, onde o radical acata principalmente o C=C (rota de degradação $\bullet\text{R(OH)-5}$) da cafeína e em menor quantidade ao C8 (rota de degradação $\bullet\text{R(OH)-8}$) (DALMÁZIO *et al.* 2005; LI *et al.*, 2021; ROSAL *et al.*, 2009).

Figura 16 – Rota de degradação teórica da cafeína pelo radical hidroxila



Fonte: LI *et al.*, 2021.

Na Figura 16, a primeira rota ($\bullet\text{R}(\text{OH})\text{-5}$) descreve a transformação do radical hidroxila para gerar P_1 , que é a 5,6-dihidroxila da cafeína. P_1 , por sua vez, reage com $\bullet\text{OH}$ para formar o intermediário IM_2 . Além disso, $\bullet\text{R}(\text{OH})\text{-5}$ reage com O_2 , resultando na formação do radical intermediário peróxido (IM_1). O radical intermediário alcóxido (IM_2) é gerado espontaneamente a partir de IM_1 . Posteriormente, IM_2 sofre clivagens de ligações e deslocamento de átomos de hidrogênio, resultando em P_2 e um pequeno produto molecular (P_3). P_5 é formado após P_2 reagir repetidamente com $\bullet\text{OH}$. Assim, os produtos de degradação de $\bullet\text{R}(\text{OH})\text{-5}$ incluem a 5,6-dihidroxila da cafeína (P_1), ácido dimetilparabânico (P_2) e ácido di(N-hidroximetil)parabânico (P_5) (DALMÁZIO *et al.* 2005; LI *et al.*, 2021; ROSAL *et al.*, 2009).

Já na segunda rota descrita na Figura 10 ($\bullet\text{R}(\text{OH})\text{-8}$), são ilustradas as reações para formar os produtos finais ácido 1,3,7-trimetilúrico (P_6), 6-amino-5-(N-formilmetilamino)-1,3-dimetiluracil (P_7) e 8-oxocafeína (P_{11}). P_6 é obtido pela reação de $\bullet\text{R}(\text{OH})\text{-8}$ com O_2 , envolvendo a abstração de átomos de hidrogênio e a adição subsequente de O_2 a $\bullet\text{R}(\text{OH})\text{-8}$, seguida pela transferência de hidrogênio e remoção de HO_2 . A 8-oxocafeína (P_{11}) é formada pelo deslocamento de hidrogênio de P_6 . Quanto a P_7 , sua formação ocorre por meio da clivagem da ligação $\text{C}=\text{N}$ e remoção de um átomo de hidrogênio da água do IM_{11} (LI *et al.*, 2021).

Quanto a ecotoxicidade da cafeína e de seus subprodutos de degradação, LI *et al.* (2021) estudaram seu risco quando em contato com dáfias, peixes e algas verdes e concluíram que a cafeína foi cronicamente tóxica para os peixes, aguda e cronicamente prejudicial para as dáfias, aguda e cronicamente muito tóxica para as algas verdes e não prejudicial para os ratos. Os produtos de degradação da cafeína apresentaram ecotoxicidade semelhante à da cafeína. Já, De Oliveira *et al.*, (2015) avaliaram a exposição do microcrustáceo zooplânctônico *Ceriodaphnia dubia* a concentrações da solução obtida do tratamento da cafeína por Fenton seguindo o procedimento de determinação de toxicidade crônica da NBR 13373. Os autores utilizaram a relação $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ de 3:10 e demonstraram que a exposição de *Ceriodaphnia dubia* em concentrações de até 75% v/v desta solução não foi observada toxicidade crônica, no entanto, quando a exposição foi na concentração de 100% v/v da solução os autores observaram toxicidade crônica.

Dessa forma, conclui-se que a quantidade de radicais hidroxila formados nas condições estudadas no presente trabalho não foi eficiente na degradação dos subprodutos e, por isso, não ocorreu a mineralização eficiente da solução. É importante destacar que

a geração de intermediários orgânicos persistentes que não são facilmente oxidáveis quando comparados a cafeína já foi identificado em outros trabalhos (DALMÁZIO *et al.* 2005; LI *et al.*, 2021). Assim, para aumentar a geração de radicais ou promover a redução de COT da solução pode-se combinar diferentes técnicas ao processo de Fenton como, por exemplo, radiação UV (DE ALMEIDA *et al.*, 2021; POSSER, 2016; TROVÓ *et al.*, 2013), catalisadores (LI *et al.*, 2023) e adsorção (DE CARVALHO *et al.*, 2022).

De Almeida *et al.* (2021) estudaram a aplicação dos processos Fenton, foto-Fenton, UV/H₂O₂ e UV/Fe⁺³ na degradação da cafeína. Nas condições estudadas, os processos de foto-Fenton e UV/H₂O₂ foram os que se mostraram eficientes. Os autores avaliaram o comportamento do processo de degradação da cafeína em pHs ácidos e neutros e identificaram que para o caso da técnica de foto-Fenton, encontrou-se degradação satisfatória em ambas as faixas de pH. Para ser possível a degradação em pH neutro, provavelmente o nitrato de ferro utilizado como reagente evitou a precipitação do ferro durante a reação. As condições ótimas evidenciadas para as técnicas com melhores eficiências foram de 0,5 mL L⁻¹ de H₂O₂ e 125 W (UV/H₂O₂) e 0,1 g L⁻¹ de Fe⁺³ e 0,5 mL L⁻¹ de H₂O₂.

Posser (2016) alcançou maiores porcentagens de mineralização e degradação da cafeína acoplado irradiação UV às condições de pH e concentrações de reagentes Fenton. Em 60 minutos de reação obteve 9,3% de degradação e 9,0% de mineralização no processo de Fenton, enquanto no processo de foto-Fenton os resultados melhoraram para 85% de degradação e 32% de mineralização. No presente trabalho, o processo de adsorção foi combinado ao processo de Fenton, a fim de diminuir a carga orgânica final da solução tratada e garantir a remoção de compostos orgânicos intermediários formados durante a reação Fenton.

Trovó *et al.* (2013) avaliaram a eficiência da utilização de foto-Fenton na degradação e mineralização da cafeína em comparação a técnica de Fenton e concluíram que a técnica de Fenton não é eficaz para mineralização da cafeína quando empregada de forma individual e deve ser acoplada a outro método para melhorar os resultados desejados. Os autores indicaram baixa mineralização (13,5%) de cafeína ao empregar apenas a reação Fenton, sem a presença de luz UV, nas condições ótimas de 120 min, 10,0 mg L⁻¹ de Fe⁺² e 42,0 mg L⁻¹ de H₂O₂. No entanto, ao adicionar luz UV (400W) no sistema com as mesmas condições foi obtido uma mineralização de 78%.

Li *et al.* (2023) investigaram a remoção de cafeína das águas através do processo foto-Fenton com catalizador em pó Fe⁰. Os resultados mostram que a razão molar H₂O₂/

Fe^0 de 2 maximizou a remoção de cafeína em 64,2% após 30 min no processo Fenton. Quando esse processo foi acoplado à radiação UVC, ocorreu uma remoção de cafeína de 3,1% no primeiro minuto e 99,5% após 30 min. No entanto, os autores observaram menores remoções de COT (<18%), o que explicaram ser causado pela pequena dosagem de reagentes utilizada.

De Carvalho *et al.* (2022) investigaram a degradação e mineralização da ampicilina aplicando a reação Fenton de forma combinada a adsorção em carvão ativado. Os autores obtiveram reduções de COT de 83% empregando a reação Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}=500/80 \mu\text{M}$, 60 min, pH 3) após a adsorção (150 min, 20 g L^{-1} , pH natural), sendo que ao empregar a reação Fenton de forma individual, a mineralização da ampicilina não ultrapassou 10%. A degradação total da ampicilina ocorreu em 1 min de reação, sugerindo que a taxa de geração de radicais hidroxila foi mais rápida nos primeiros minutos de reação.

5.2.2 Análise estatística dos ensaios individuais de Fenton

Com o objetivo de definir os melhores parâmetros para a reação Fenton a ser utilizada posteriormente no processo combinado, foi realizada a otimização das concentrações de ambos os reagentes a partir dos dados da Tabela 20 com base na metodologia da superfície de resposta de segunda ordem com análise no ponto central através do software Statistica. A otimização desses parâmetros foi importante para determinar a eficiência máxima possível para a degradação da cafeína dentro das faixas de concentração estudadas.

Os tempos de 5 minutos e 60 minutos de reação foram selecionados estrategicamente para maior detalhamento no presente estudo. Embora no tempo de reação de 5 minutos tenha se alcançado degradações menores (mínimo de 58,72% e máximo 90,10%), os valores são satisfatórios e infere-se que ao serem combinados ao processo de adsorção podem gerar resultados similares aos obtidos com reações Fenton de 60 minutos combinadas ao processo de adsorção. A adsorção de cafeína em carvão ativado pode alcançar uma remoção total utilizando-se os pontos críticos definidos anteriormente no delineamento de Box-Behnken. Sendo assim, após a adsorção a cafeína estará em sua totalidade ligada na superfície do carvão ativado e a reação Fenton será responsável quase que unicamente pela regeneração do adsorvente através da oxidação das moléculas situadas em sua superfície. Simultaneamente, os subprodutos de degradação podem ser adsorvidos na superfície do sólido adsorvente. Nesse contexto, a

validação do tempo de reação de 5 minutos na degradação da cafeína localizada na superfície do adsorvente torna-se atrativa, pois significa menor gasto de recursos e tempo de processo, o que torna a prática proposta mais rentável. Além disso, o tempo de 5 minutos de reação é crucial para entender as taxas iniciais de degradação, refletindo a eficácia imediata da reação. Já o tempo de 60 minutos fornece informações sobre o estado estacionário da reação, quando a degradação pode ter atingido uma taxa máxima ou se estabilizado.

Com relação aos resultados obtidos nos intervalos de 15 e 30 minutos, percebe-se que eles foram influenciados por ruídos experimentais e variabilidades, visto que algumas degradações nesses tempos intermediários estão maiores que em 60 minutos de reação. Por exemplo, no Experimento 3 da Tabela 20, tem-se uma degradação de 63,01% em 30 minutos de reação e 60,17% em 60 minutos. Similarmente, no Experimento 7 obteve-se uma degradação de 98,35% em 15 minutos de reação e de 86,46% em 30 minutos de reação. Essas flutuações nos resultados comprovam a existência de ruídos experimentais nos resultados dos tempos de 15 e 30 minutos de reação Fenton. Dessa forma, concentrar-se nos tempos de 5 e 60 minutos ajuda a atenuar esses efeitos, permitindo uma análise mais robusta e confiável dos dados.

Nesse contexto, realizou-se as análises estatísticas a partir do software Statistica a fim de otimizar as concentrações dos reagentes Fenton para posterior utilização no processo combinado. As análises foram realizadas separadamente para as funções respostas degradação e C_F de cafeína. De acordo com as condições indicadas na Tabela 15, a concentração final de cafeína nos ensaios Fenton variou de 0,21 a 7,82 mg L⁻¹, enquanto a degradação de cafeína variou de 58,72% a 98,92%. As demais análises individuais estão detalhadas nos tópicos 5.3.2 e 5.3.3.

5.2.2.1 Função resposta: degradação de cafeína

A degradação de cafeína (D_{caf}) variou de 58,72% a 98,92% para as condições estudadas. Através do software Statistica calculou-se os coeficientes de regressão para os resultados obtidos nos ensaios de Fenton para os tempos de 5 min e 60 min de reação. Os modelos de segunda ordem que relacionam a degradação de cafeína em função das variáveis independentes estão apresentados nas Equações 19 e 20 para os tempos de reação Fenton de 5 min e 60 min, respectivamente. As equações descrevem o modelo em função das variáveis codificadas, onde “x” é a concentração da H₂O₂ e “y” é a concentração de Fe⁺².

$$D_{\text{caf (5 min)}} = 0,3646 + 0,0068 x - 2,0702^{-05} x^2 + 0,1424 y - 0,0058 y^2 - 0,0011 xy \quad (19)$$

$$D_{\text{caf (60 min)}} = 0,3582 + 0,0067 x - 2,0271^{-05} x^2 + 0,2056 y - 0,0201 y^2 - 0,0008 xy \quad (20)$$

Os coeficientes de regressão dos modelos são muito próximos, mostrando que o comportamento das reações nos tempos de 5 e 60 minutos é similar. A significância das variáveis, das interações e dos efeitos quadráticos foi investigada por meio de análise de variância (ANOVA). A Tabela 22 apresenta os resultados obtidos para o tempo de 5 min de reação e a Tabela 23 apresenta os resultados obtidos para o tempo de 60 min de reação.

Tabela 22 - Análise de variância (ANOVA) da degradação para 5 min de reação Fenton

Fatores	SS	DF	MS	F	p
H ₂ O ₂ (L)	0,02301	1	0,02301	13,49130	0,06678
H ₂ O ₂ (Q)	0,00325	1	0,00325	1,90749	0,30131
Fe ⁺² (L)	0,01463	1	0,01463	8,57673	0,09950
Fe ⁺² (Q)	0,00032	1	0,00032	0,18677	0,70775
H ₂ O ₂ x Fe ⁺²	0,03288	1	0,03288	19,27901	0,04815
Erro	0,00341	2	0,00171		
Total SS	0,08992	7			

Fonte: Autora, 2023.

Conforme apresenta a Tabela 22, o termo da interação entre a concentração de H₂O₂ e Fe⁺² foi estatisticamente significativo ao nível de 5% de significância, visto que o valor de valor-p é menor que 0,05. Enquanto as demais variáveis apresentam valor-p maior que 0,05 e, por isso, não demonstram influência significativa no processo de degradação de cafeína através da reação Fenton. A significância desse parâmetro também pode ser comprovada através dos seus valores-F presentes na Tabela 22, de modo que valores-F maiores que o valor-F calculado (F_{calc}) indicam efeito significativo do parâmetro no modelo. O valor-F calculado para o modelo corresponde a 15,70 e é inferior apenas ao valor de 19,28 correspondente ao termo da interação entre a concentração de H₂O₂ e Fe⁺². Os efeitos lineares e quadráticos das duas variáveis independentes não são estatisticamente significativos, visto que seus valores-F são menores que o F_{calc}.

Tabela 23 - Análise de variância (ANOVA) da degradação para 60 min de reação Fenton

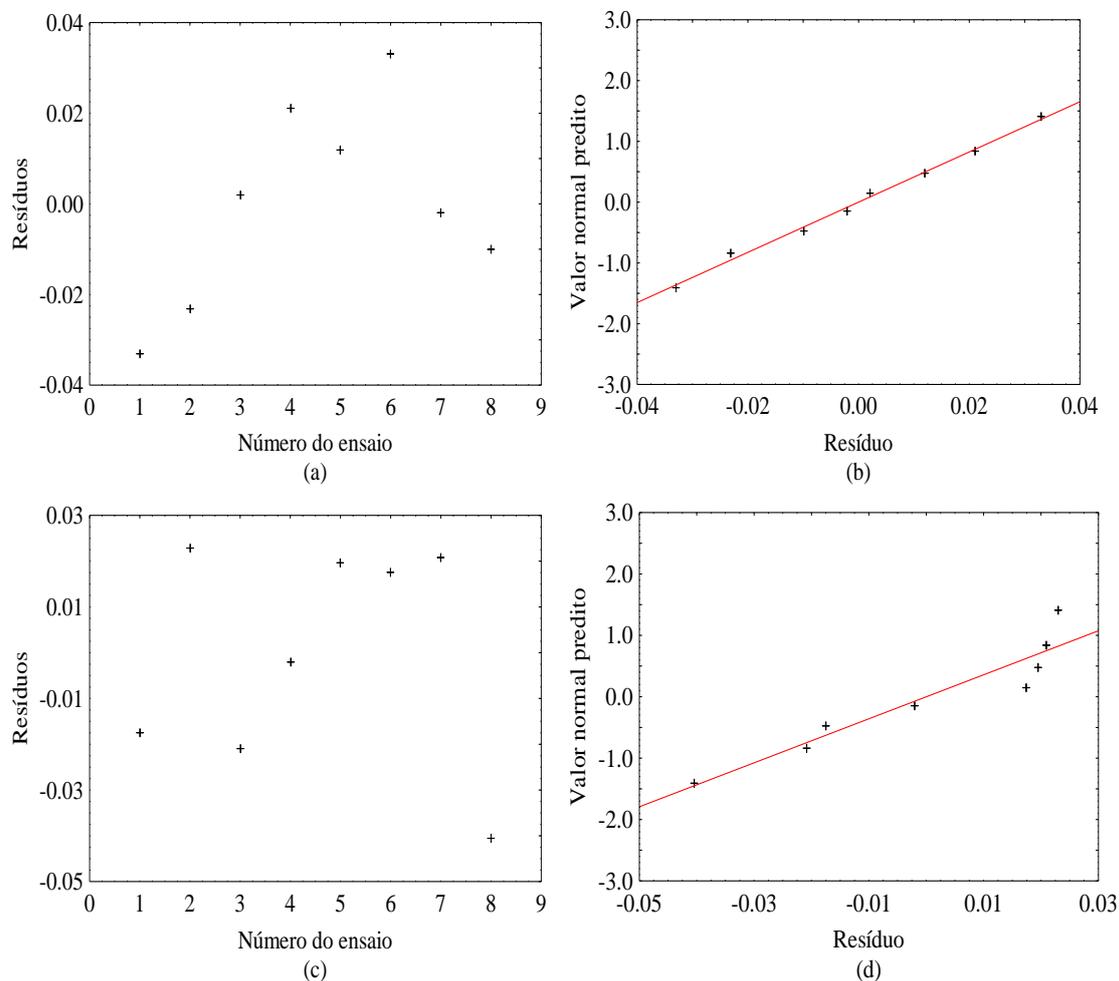
Fatores	SS	DF	MS	F	p
H ₂ O ₂ (L)	0,05158	1	0,05158	25,58725	0,03693
H ₂ O ₂ (Q)	0,00312	1	0,00312	1,54756	0,33952
Fe ⁺² (L)	0,02813	1	0,02813	13,95497	0,06477
Fe ⁺² (Q)	0,00382	1	0,00382	1,89554	0,30244
H ₂ O ₂ x Fe ⁺²	0,01860	1	0,01860	9,22728	0,09343
Erro	0,00403	2	0,00202		
Total SS	0,119916	7			

Fonte: Autora, 2023.

De acordo com a Tabela 23, em 60 minutos de reação Fenton o termo linear da concentração de H₂O₂ foi estatisticamente significativo ao nível de 5% de significância, visto que o valor de valor-p é menor que 0,05. Enquanto as demais variáveis apresentam valor-p maior que 0,05 e, por isso, não demonstram influência significativa no processo de degradação de cafeína através da reação Fenton. A significância desse parâmetro também pode ser comprovada através dos seus valores-F presentes na Tabela 23, de modo o valor-F calculado para o modelo corresponde a 15,90 e é inferior apenas ao valor de 25,59 correspondente ao termo linear da concentração de H₂O₂. Os efeitos das demais variáveis não são estatisticamente significativos, visto que seus valores-F são menores que o F_{calc} .

A Figura 17 permite a análise dos erros de ajuste, os quais precisam ser independentes e normalmente distribuídos para validar o modelo previsto. As Figuras 17.a e 17.c mostram os gráficos dos ensaios versus resíduos para 5 e 60 minutos de reação, respectivamente, e as Figura 17.b e 17.d apresentam os gráficos normal dos resíduos para 5 e 60 minutos de reação, respectivamente.

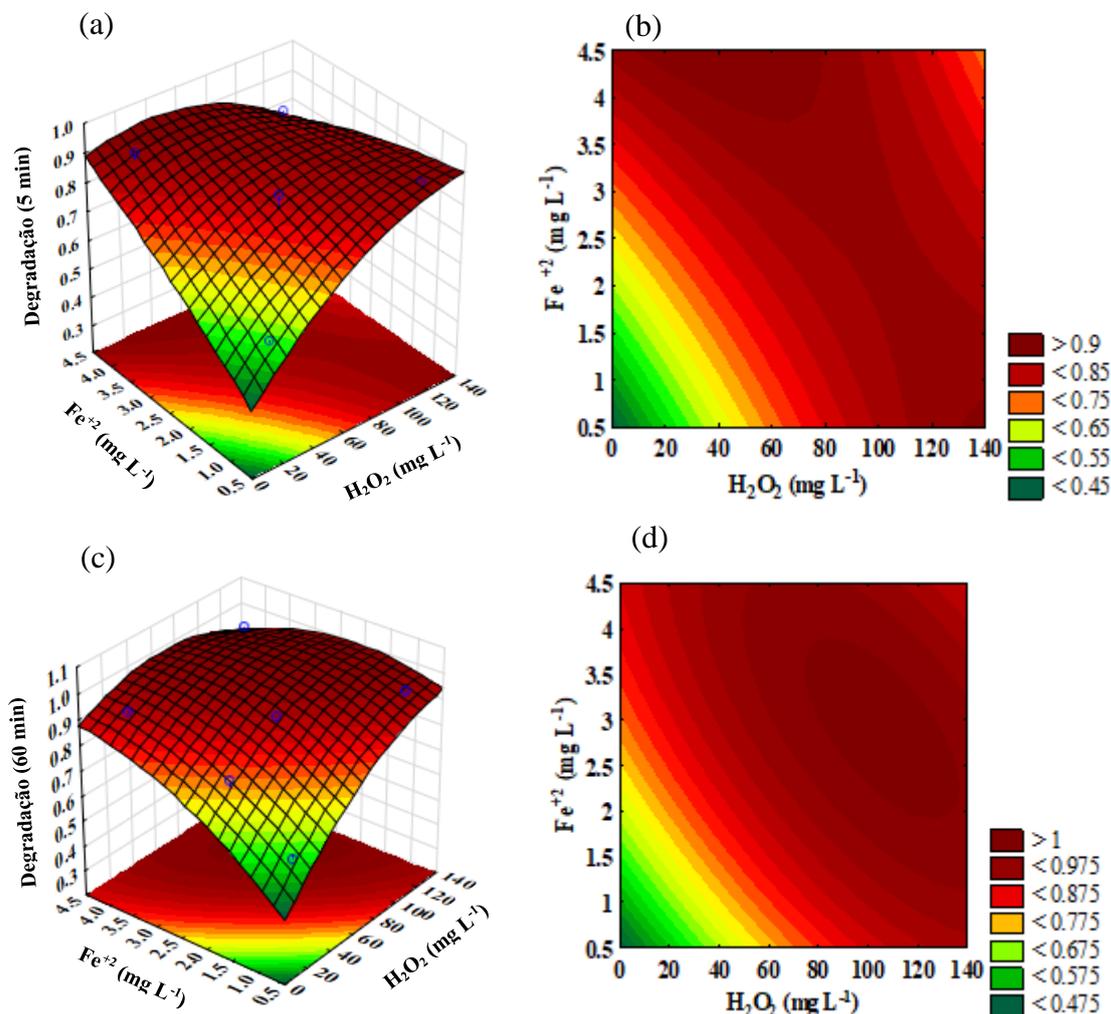
Figura 17 - (a) Ensaio versus resíduos e (b) Gráfico normal dos resíduos para 5 min de reação Fenton; e (c) Ensaio versus resíduos e (d) Gráfico normal dos resíduos para 60 min de reação Fenton



Fonte: Autora, 2023.

As Figuras 17.a e 17.c mostram que há uma distribuição aleatória entre os resíduos dos ensaios, sugerindo resíduos independentes. E as Figura 17.b e 17.d indicam que não há falta de normalidade dos resíduos, visto que não há pontos muito distantes da reta linear. Além disso, os valores de R^2 para os ajustes foram 96,21% para o modelo de 5 minutos de reação Fenton e 96,64% para o modelo de 60 minutos de reação Fenton. Diante disso, pode-se concluir que os modelos previstos satisfazem os dados experimentais obtidos e a análise do comportamento das variáveis independentes para a degradação de cafeína pode ser alcançada através das superfícies de resposta e curvas de contorno apresentadas na Figura 18.

Figura 18 - Superfícies de resposta e curvas de contorno para a degradação de cafeína em função da dosagem de H_2O_2 e $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ao final de 5 min de reação (a) e (b) e ao final de 60 min de reação (c) e (d)



Fonte: Autora, 2023.

As Figuras 18.a e 18.b indicam a superfície de resposta e a curva de contorno para o tempo de reação Fenton de 5 minutos, enquanto as Figuras 18.c e 18.d indicam a superfície de resposta e a curva de contorno para o tempo de reação Fenton de 60 minutos. Os comportamentos obtidos para esses dois tempos de reação foram similares, visto que em ambos se percebe que o aumento da dosagem de H_2O_2 e Fe^{+2} concomitantemente resulta em maior degradação de cafeína na solução, ou seja, favorece a formação de radicais hidroxilas. Nesse sentido, é importante frisar que o modelo proposto para os dados de 5 minutos de reação Fenton teve o termo de interação de H_2O_2 e Fe^{+2} como estatisticamente significativo e o modelo dos dados de 60 minutos de reação teve o termo da concentração de H_2O_2 significativo. Essas variáveis obtiveram valores-p muito

próximos de 0,05 nos dois modelos propostos e, por isso, será considerado as mesmas como significativas nos dois casos.

O alto percentual de degradação de cafeína obtido em 5 minutos de reação Fenton pode ser explicado pela predominância da oxidação do poluente devido à alta concentração de íons Fe^{+2} no meio. Porém, a velocidade da reação de regeneração do Fe^{+3} em Fe^{+2} é mais lenta do que as reações de oxidação e, por isso, no período seguinte há a queda na taxa de degradação. Ou seja, como a reação de oxidação deixa de ser predominante no sistema, ocorre a formação de radicais oxidativos mais fracos que a hidroxila e a degradação se mantém lenta, o que explica o fato de mesmo em 60 minutos de reação não ter sido atingido a degradação completa do contaminante. Assim, a diminuição na taxa de produção de radicais hidroxila devido ao consumo de H_2O_2 e íons Fe^{+2} reflete a rápida cinética de degradação da cafeína. Esse comportamento de uma cinética rápida é consistente com literaturas sobre a degradação de fármacos por meio do processo Fenton (DE ALMEIDA *et al.*, 2021; DE CARVALHO *et al.*, 2022; POSSER, 2016; TROVÓ *et al.*, 2013). Além disso, os gráficos mostram que as faixas de concentração dos reagentes escolhidas nesse trabalho foram satisfatórias no desenvolvimento do estudo da reação Fenton para cafeína. A faixa máxima experimentada de H_2O_2 resultou em degradações acima de 90% para os dois tempos detalhados, isso significa que não foi utilizado H_2O_2 em excesso no sistema e a reação de degradação da cafeína não foi desfavorecida por esse motivo. Somado a isso, não foi evidenciada a formação de lodo para a concentração máxima de Fe^{+2} no momento da neutralização da reação, ou seja, o reagente não foi adicionado em excesso no meio reacional e não ocasionou a precipitação da matéria orgânica.

As Tabelas 24 e 25 apresentam os valores críticos obtidos através do planejamento experimental para a degradação de cafeína, ou seja, apresenta os valores ótimos dos parâmetros independentes estudados utilizando-se o modelo de segunda ordem proposto.

Tabela 24 - Valores críticos do delineamento experimental para 5 minutos

Fatores	Mínimo	Ponto ótimo	Máximo
H_2O_2 (mg L^{-1})	25,00	129,72	150,00
Fe^{+2} (mg L^{-1})	0,80	2,27	4,00

Fonte: Autora, 2023.

Tabela 25 - Valores críticos do delineamento experimental para 60 minutos

Fatores	Mínimo	Ponto ótimo	Máximo
H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	25,00	131,82	150,00
Fe ⁺² (mg L ⁻¹)	0,80	2,91	4,00

Fonte: Autora, 2023.

Os pontos críticos dos dois modelos foram similares, o que já era esperado, visto que os coeficientes de regressão das equações dos modelos foram próximos. A concentração de H₂O₂ obteve como ponto ótimo 129,72 mg L⁻¹ para o modelo de 5 minutos de reação e 131,82 mg L⁻¹ para o modelo de 60 minutos de reação, enquanto a concentração de Fe⁺² obteve como ponto ótimo 2,27 mg L⁻¹ para o modelo de 5 minutos de reação e 2,91 mg L⁻¹ para o modelo de 60 minutos de reação. Dessa forma, os valores de concentração dos reagentes Fenton otimizados pela metodologia de superfície de resposta e descritos nas Tabelas 24 e 25 foram utilizados nos experimentos de processo combinado, ou seja, o processo combinado foi realizado para os tempos de 5 e 60 minutos de reação.

De Oliveira *et al.* (2015) investigaram a degradação de cafeína através da reação Fenton, mantendo a concentração de H₂O₂ em 10 µmol L⁻¹ e variando o Fe⁺² em 1,0, 2,0 e 3,0 µmol L⁻¹. Esse sistema atingiu uma máxima degradação de 95% pela razão molar de 3:10 de Fe⁺²/H₂O₂ em 30 min de reação e concentração inicial de cafeína de 1 mg L⁻¹. A alta degradação obtida pelos autores utilizando uma baixa concentração de reagentes explica-se pelo emprego de uma baixa concentração inicial de cafeína.

García-Negueroles *et al.* (2019) avaliaram a degradação de cafeína por Fenton e obtiveram uma eficiência máxima de degradação próxima a 80% utilizando as condições experimentais de concentração inicial de cafeína de 5 mg L⁻¹, pH 5, 60 minutos de reação, 5 mg L⁻¹ de Fe⁺² e 60 mg L⁻¹ de H₂O₂. Embora a eficiência obtida pelo autor seja significativa, ela poderia ser maximizada aumentando a concentração de H₂O₂, visto que no presente trabalho obteve-se degradação próxima a 98% para essa faixa de concentração de reagente.

Na avaliação da degradação e mineralização da cafeína pela reação Fenton, Posser (2016) alcançou apenas 9,3% de degradação e 9,0% de mineralização nas condições ótimas de 30 min de reação Fenton, 50 mg L⁻¹ de H₂O₂ e 10 mg L⁻¹ de Fe⁺². Sabe-se que a reação Fenton aplicada de forma isolada é ineficiente para a mineralização da solução

e a baixa concentração de H_2O_2 combinada com a alta concentração de Fe^{+2} pode ter sido responsável pela baixa degradação do poluente.

5.2.2.2 Função resposta: C_F de cafeína após reação Fenton

A C_F de cafeína variou de 0,21 a 7,82 mg L^{-1} para as condições estudadas, sendo que a condição inicial foi 20 mg L^{-1} . Através do software Statistica calculou-se os coeficientes de regressão para os resultados obtidos nos ensaios de Fenton para os tempos de 5 min e 60 min de reação, os quais obtiveram melhor ajuste para os dados experimentais. Os modelos de segunda ordem que relacionam a C_F de cafeína em função das variáveis independentes estão apresentados nas Equações 20 e 21 para os tempos de reação Fenton de 5 min e 60 min, respectivamente. As equações descrevem o modelo em função das variáveis codificadas, onde “x” é a concentração da H_2O_2 e “y” é a concentração de Fe^{+2} .

$$C_{F(5 \text{ min})} = 12,0321 - 0,1293 x + 0,0004 x^2 - 2,6959 y + 0,1099 y^2 + 0,0212 xy \quad (20)$$

$$C_{F(60 \text{ min})} = 12,1527 - 0,1273 x + 0,0004 x^2 - 3,8924 y + 0,3805 y^2 + 0,0159 xy \quad (21)$$

Similar a análise realizada para a degradação da cafeína, investigou-se a significância das variáveis, das interações e dos efeitos quadráticos para a C_F de cafeína através da análise de variância (ANOVA). A Tabela 26 apresenta os resultados obtidos para a variável C_F de cafeína para o tempo de 5 min de reação e a Tabela 27 apresenta os resultados obtidos C_F de cafeína para o tempo de 60 min de reação.

Tabela 26 - Análise de variância (ANOVA) da C_F para 5 min de reação Fenton

Fatores	SS	DF	MS	F-valor	p-valor
H_2O_2 (L)	8,25068	1	8,25068	13,49130	0,06678
H_2O_2 (Q)	1,16653	1	1,16653	1,90749	0,30131
Fe^{+2} (L)	5,24514	1	5,24514	8,57673	0,09950
Fe^{+2} (Q)	0,11422	1	0,11422	0,18677	0,70775
$\text{H}_2\text{O}_2 \times \text{Fe}^{+2}$	11,79018	1	11,79018	19,27901	0,04815
Erro	1,22311	2	0,61156		
Total SS	32,23867	7			

Fonte: Autora, 2023.

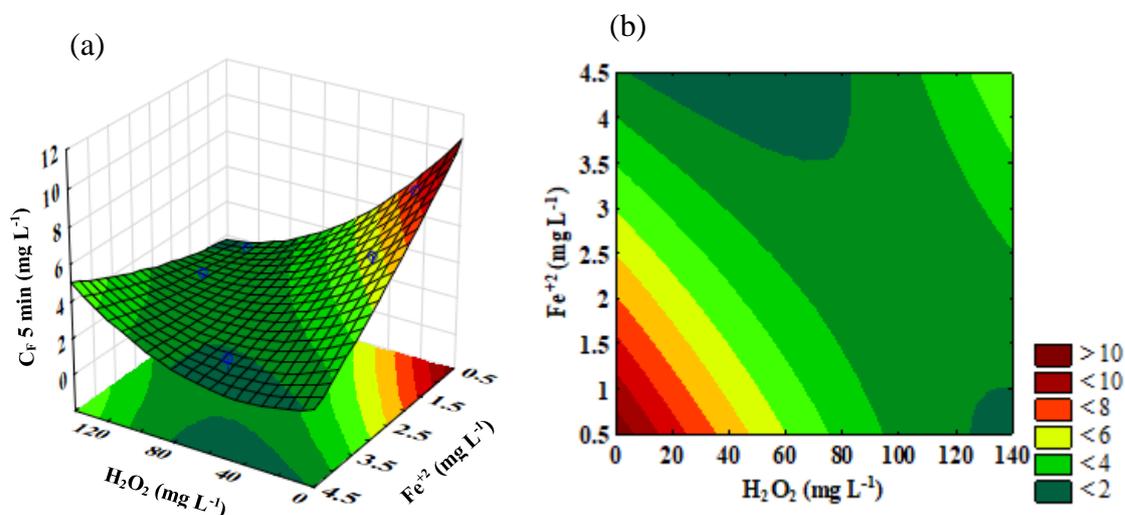
Tabela 27 - Análise de variância (ANOVA) da C_F para 60 min de reação Fenton

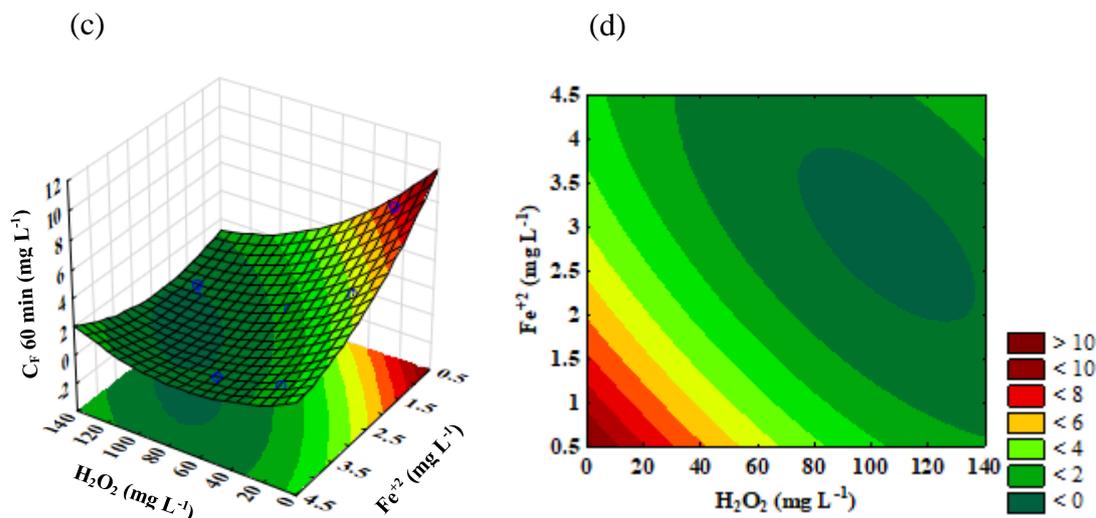
Fatores	SS	DF	MS	F-valor	p-valor
H ₂ O ₂ (L)	18,49305	1	18,49305	25,58725	0,03693
H ₂ O ₂ (Q)	1,11849	1	1,11849	1,54756	0,33952
Fe ⁺² (L)	10,08588	1	10,08588	13,95497	0,06477
Fe ⁺² (Q)	1,36999	1	1,36999	1,89554	0,30244
H ₂ O ₂ x Fe ⁺²	6,66897	1	6,66897	9,22728	0,09343
Erro	1,44549	2	0,72274		
Total SS	42,99428	7			

Fonte: Autora, 2023.

Embora os resultados da soma dos quadrados e da média dos quadrados sejam diferentes para a análise de variância da C_F de cafeína quando comparados aos valores da degradação da cafeína, os valores-p e valores-F são os mesmos da ANOVA obtida para a degradação. Assim, o termo de interação da concentração dos reagentes e o termo linear da concentração de H₂O₂ foram estatisticamente significativos ($p \sim 0,05$). A distribuição dos erros de ajuste mostrou-se independente e normalmente distribuídos da mesma forma que no item 5.3.1. Dessa forma, os modelos previstos nas Equações 20 e 21 satisfazem os dados experimentais obtidos e a análise do comportamento das variáveis independentes para a C_F de cafeína pode ser realizada através das superfícies de resposta e curvas de contorno apresentadas na Figura 19.

Figura 19 - Superfícies de resposta e curvas de contorno para a C_F de cafeína em função da dosagem de H₂O₂ e Fe⁺² ao final de 5 min de reação (a) e (b) e ao final de 60 min de reação (c) e (d)





Fonte: Autora, 2023.

As Figuras 19.a e 19.b indicam a superfície de resposta e a curva de contorno da C_F de cafeína para o tempo de reação Fenton de 5 minutos, enquanto as Figuras 19.c e 19.d indicam a superfície de resposta e a curva de contorno da C_F de cafeína para o tempo de reação Fenton de 60 minutos. Similar a descrição do item 5.3.2, os comportamentos obtidos para esses dois tempos de reação foram similares e mostram que o aumento concomitante da dosagem dos reagentes resulta em menor C_F de cafeína na solução final.

5.3 ESTUDO DA COMBINAÇÃO DOS PROCESSOS DE ADSORÇÃO E FENTON PARA O ESTUDO DA REMOÇÃO E DEGRADAÇÃO DA CAFEÍNA

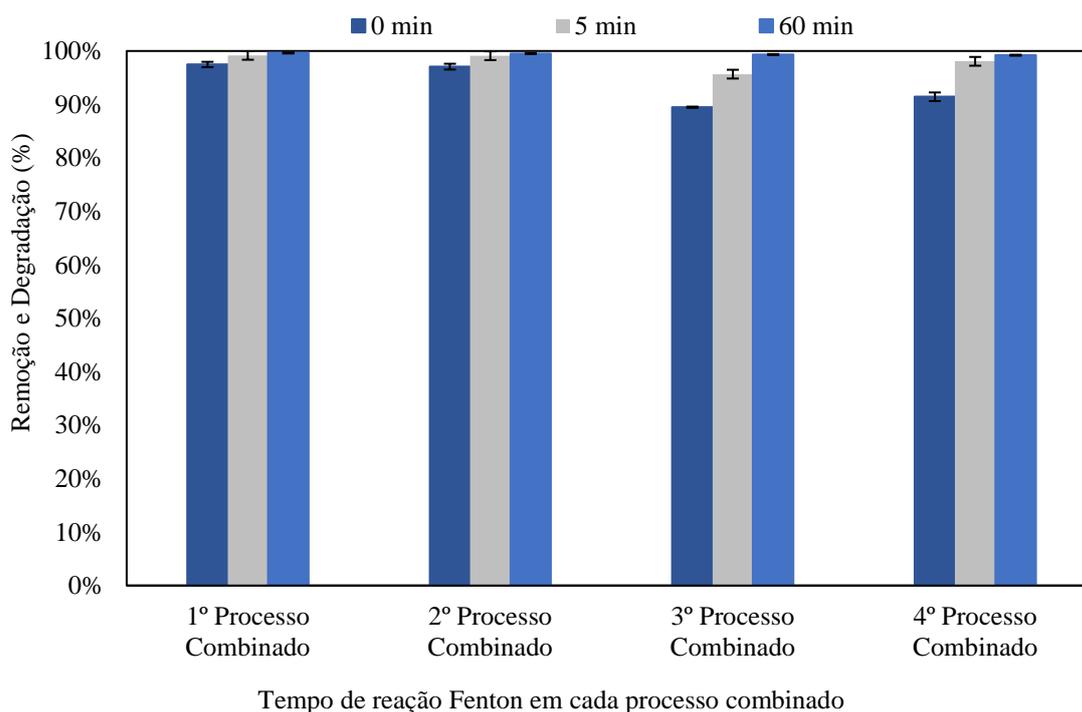
Essa seção compreende os resultados e discussões acerca dos ensaios de processo combinado de adsorção e reação Fenton. A proposta consistiu na aplicação dessas técnicas de forma combinada para a remoção e a degradação da cafeína empregando as condições ótimas determinadas nos estudos dos processos individuais. Isso porque, após a combinação da reação Fenton à adsorção buscou-se oportunizar, ao mesmo tempo, a degradação do residual de cafeína na solução remanescente da adsorção, a diminuição de subprodutos em solução e a regeneração do sólido adsorvente saturado. Nesse contexto, esse tópico está dividido em quatro partes: a primeira indica os resultados de remoção e degradação da cafeína ao combinar as duas técnicas; a segunda parte contempla os resultados da avaliação dos valores de COT ao longo dos ciclos de processos combinados, a terceira parte se refere ao estudo da regeneração do sólido adsorvente e a quarta parte detalha a caracterização do CAG antes e após a submissão do sólido a combinação das

técnicas quanto as características químicas, físico-químicas e estruturais do material ao longo dos ciclos

5.3.1 Eficiência de remoção e degradação da cafeína

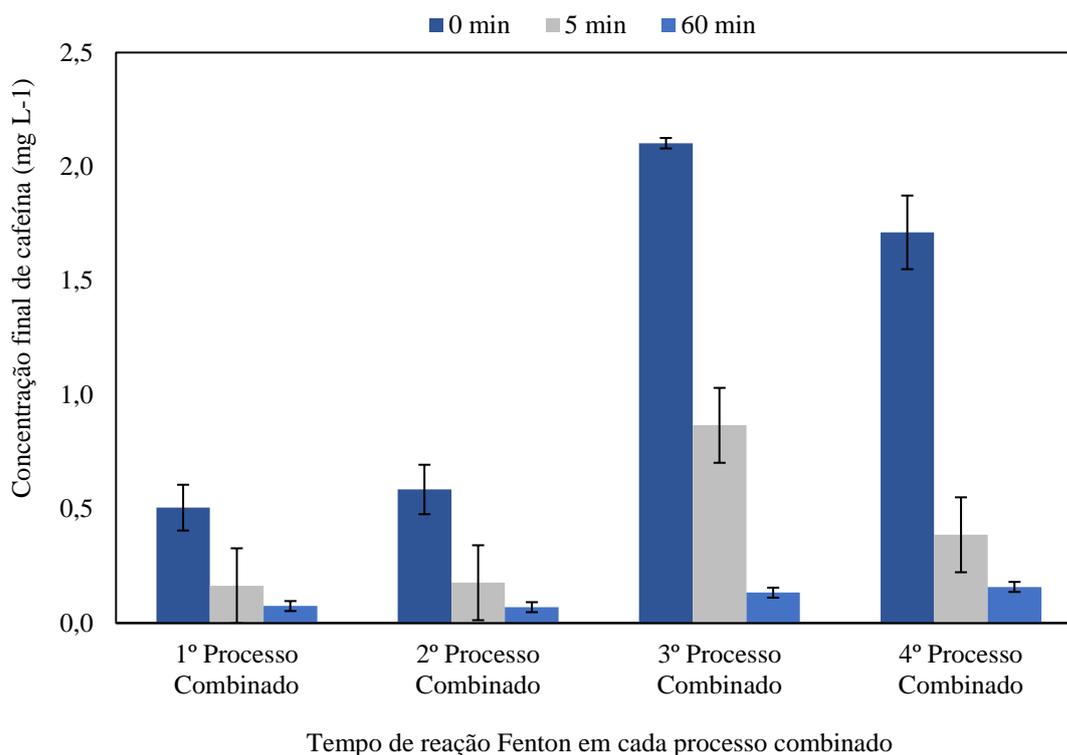
A avaliação da remoção e degradação da cafeína foi avaliada através de ciclos do processo combinado (PC) a fim de verificar se o efluente tratado final terá concentrações de cafeína similares a especificações internacionais de $0,35 \mu\text{g L}^{-1}$ (NHMRC, 2008) e $87 \mu\text{g L}^{-1}$ para água potável (CARVALHO *et al.*, 2016), visto que no Brasil não existe legislação para contaminantes emergentes ainda. A Figura 20 indica os valores de remoção e degradação de cafeína e a Figura 21 ilustra os valores de C_F de cafeína obtidos ao longo dos quatro processos combinados para os três diferentes tempos de reação Fenton avaliados: 0 minutos (final da adsorção), 5 minutos e 60 minutos. As barras de erro médio estão identificadas em cada coluna.

Figura 20 - Remoção e degradação da cafeína para os tempos de reação Fenton de 0 (final da adsorção), 5 e 60 min em relação a solução inicial de 20 mg L^{-1}



Fonte: Autora, 2023.

Figura 21 - C_F da cafeína para os tempos de reação Fenton de 0 (final da adsorção), 5 e 60 min



Fonte: Autora, 2023.

De acordo com a Figura 20 observa-se que apenas o processo de adsorção (0 min de reação Fenton) foi capaz de remover mais que 89% da cafeína em solução para os quatro ciclos realizados, de modo que os valores específicos de remoção obtidos pelo 1º, 2º, 3º e 4º PC, respectivamente, foram 97,5%, 97,1%, 89,5% e 91,4%. Esses dados demonstram a eficácia de regeneração do sólido adsorvente, visto que após a combinação da reação Fenton em cada PC, ela promoveu a regeneração da superfície do CAG, restaurando a capacidade de adsorção do material. A capacidade de adsorção do sólido manteve-se similar entre os dois primeiros PC e apresentou uma redução de ~7,6% no 3º PC. No entanto, no 4º PC a capacidade de adsorção voltou a crescer, atingindo uma remoção de 91,4%.

No entanto, conforme mostra a Figura 21, embora a remoção obtida pela operação de adsorção tenha sido elevada, a concentração de cafeína residual na solução remanescente no 1º, 2º, 3º e 4º PC foram 0,5, 0,6, 2,1 e 1,71 mg L⁻¹, respectivamente. Esses valores quando comparados a parâmetros internacionais de água potável (NHMRC, 2008; CARVALHO *et al.*, 2016) e a concentrações de matrizes ambientais brasileiras (Tabela 4) ainda é considerado elevado. Nesse sentido, a aplicação da reação Fenton após a adsorção é capaz de degradar parte do residual de cafeína em solução.

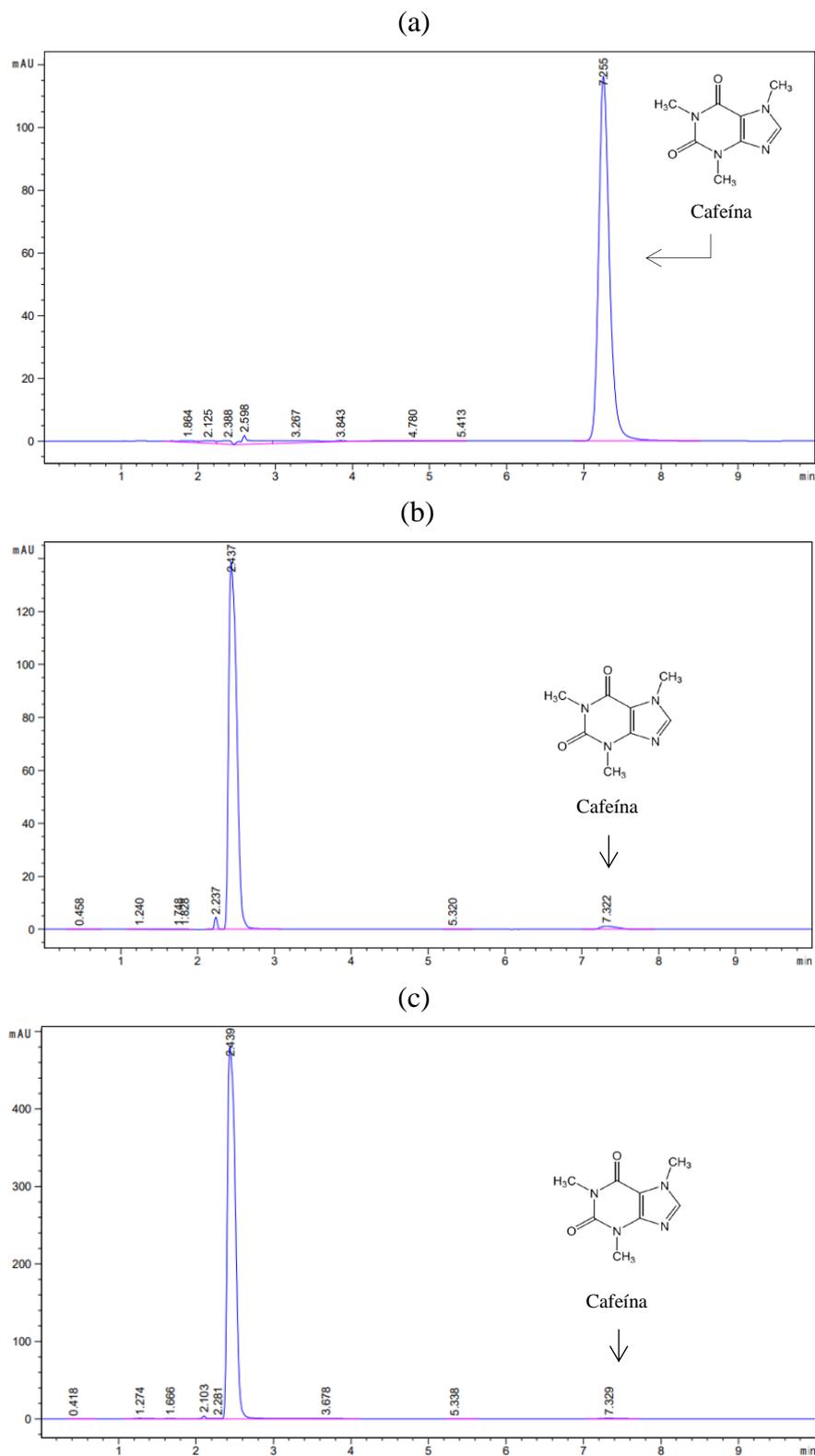
Após a aplicação da reação Fenton de forma combinada a adsorção, foram avaliados dois tempos de reação: 5 minutos e 60 minutos. O tempo reação Fenton de 5 minutos, de acordo com a Figura 18, possibilitou a degradação de parte da cafeína que estava em solução, atingindo com a degradação valores de 99,2%, 99,1%, 95,7% e 98,1% de remoção de cafeína em solução para o 1º, 2º, 3º e 4º PC, respectivamente. Esses valores, quando convertidos para C_F de cafeína correspondem a 0,2, 0,2, 0,9 e 0,4 mg L⁻¹, respectivamente conforme Figura 21. Em comparação com as especificações internacionais para água potável de 0,35 µg L⁻¹ (NHMRC, 2008) e 87 µg L⁻¹ (CARVALHO *et al.*, 2016), os valores mencionados para PC com reação Fenton de 5 minutos, embora próximos, estão acima dessas normas. No entanto, é importante observar que o efluente em questão, após tratado seria diluído em matrizes de maior volume, o que resultaria em uma concentração de cafeína em água ainda menor.

Por outro lado, o tempo de reação Fenton de 60 minutos, de acordo com a Figura 20, possibilitou a degradação de parte da cafeína que estava em solução, atingindo com a degradação valores de 99,6%, 99,5, 95,3% e 98,2% de remoção de cafeína em solução para o 1º, 2º, 3º e 4º PC, respectivamente. Esses valores, quando convertidos para C_F de cafeína correspondem a 0,07, 0,07, 0,1 e 0,2 mg L⁻¹, respectivamente conforme Figura 19. Nota-se que o 1º e 2º PC apresentaram valores dentro da especificação internacional de 87 µg L⁻¹ (CARVALHO *et al.*, 2016), mas o 3º e 4º PC apresentaram valores levemente superior. Da mesma forma que já observado para a reação de 5 minutos, é importante salientar que o efluente em questão, após tratado seria diluído em matrizes de maior volume, o que resultaria em uma concentração de cafeína em água ainda menor.

Os resultados representados na Figura 20 evidenciam a influência do tempo de reação Fenton na degradação da cafeína, demonstrando uma eficácia notável em apenas 5 minutos de reação. Embora os resultados em 60 minutos tenham sido estatisticamente superiores, 5 minutos já se mostraram suficientes para alcançar níveis satisfatórios de degradação. Portanto, a escolha do tempo ideal para aplicação deve ser dimensionada de acordo com os objetivos finais necessários, levando em consideração também a eficácia na redução do COT da solução e a capacidade de regeneração do sólido adsorvente. No final do 4º PC, obteve-se degradações/remoções de cafeína de 98,1% em 5 minutos de reação e 98,2% em 60 minutos de reação, as quais podem ser vistas através dos cromatogramas apresentados na Figura 22, os quais foram obtidos para os tempos de 5 e 60 min de reação Fenton no 4º ciclo do processo combinado e para a solução inicial de

caféina de 20 mg L^{-1} , sendo o pico de caféina correspondente ao tempo de retenção em torno de 7 minutos.

Figura 22 - Cromatogramas da caféina da solução inicial de 20 mg L^{-1} (a) e após 5 minutos (b) e 60 minutos (c) de reação Fenton no 4º ciclo do processo combinado



Fonte: Autora, 2023.

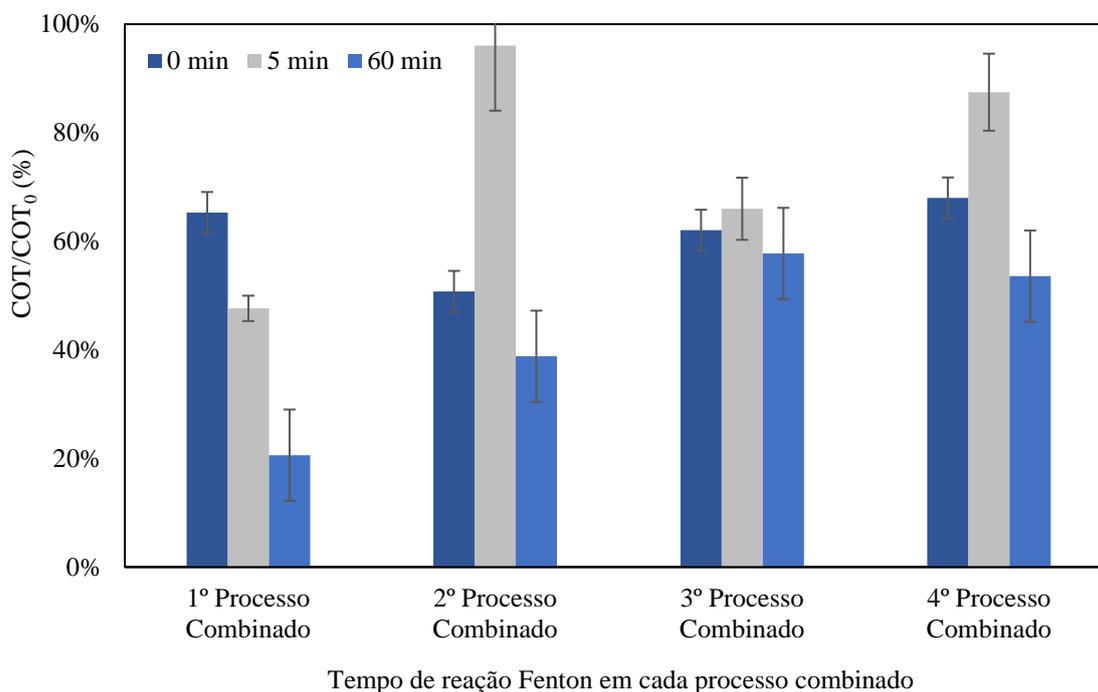
A Figura 22 ilustra a alta eficiência do processo combinado para a remoção/degradação da cafeína nos 4 ciclos conforme comentado anteriormente. Os tempos de reação Fenton de 5 e 60 min apresentaram remoção/degradação de cafeína muito próximas (diferença de 0,01%). Embora alcançado altas degradações, ocorreu a formação de intermediários de reação, os quais já eram esperados após o estudo individual da reação Fenton realizado anteriormente. No entanto, a Figura 20.b indica uma menor quantidade de intermediários formados em 5 min de reação Fenton quando comparada a Figura 20.c que ilustra uma quantidade maior de intermediários formados em 60 min de reação Fenton.

Os intermediários de reação influenciam na concentração de COT e indicam uma deficiência de oxidantes na solução ao longo da reação. Dessa forma, esses resultados demonstram que a aplicação da técnica Fenton combinada com a adsorção se apresenta promissora na redução dos níveis de cafeína na solução final tratada, quando comparados aos padrões internacionais de especificação de $87 \mu\text{g L}^{-1}$ (CARVALHO et al., 2016). Contudo, a diminuição de COT em solução deve ser buscada para evitar a geração de resíduos secundários críticos, pois os subprodutos podem ser mais tóxicos do que a molécula original (IOANNOU-TTOFA *et al.*, 2019).

5.3.2 Monitoramento do Carbono Orgânico Total

O teor de COT nas etapas do processo combinado foi avaliado com o intuito de verificar a capacidade do carvão ativado granular em reduzir o carbono orgânico total em solução. Isso porque, no estudo individual de Fenton foi atingido uma máxima mineralização de 5% e os produtos intermediários podem ser mais críticos que a cafeína. A redução desses intermediários em solução foi buscada acoplando a reação Fenton à etapa de adsorção, visto que, o CAG pode adsorver os subprodutos e conseqüentemente reduzir o COT da solução final. A Figura 23 indica a evolução da redução do COT ao longo dos quatro processos combinados para os três diferentes tempos de reação Fenton avaliados: 0 minutos (final da adsorção), 5 minutos e 60 minutos. Os valores de redução foram calculados em relação ao valor da solução inicial de cafeína (COT_0), que estava com uma concentração inicial de cafeína de 20 mg L^{-1} em cada processo.

Figura 23 - Redução do COT da solução de caféina para os tempos de reação Fenton de 0 (final da adsorção), 5 e 60 min em relação ao COT da solução inicial de 20 mg L⁻¹



Fonte: Autora, 2023.

Através da Figura 23 tem-se que ao final da adsorção o valor de COT foi reduzido em mais de 50% para os quatro processos combinado. Esse valor indica que durante a adsorção ocorreu a dessorção de alguns compostos orgânicos da superfície do material para a solução, visto que os ensaios de adsorção obtiveram mais que 89% de remoção de caféina e, por consequência, a redução de COT deveria ser maior.

Ao analisar na Figura 23 os resultados para os processos combinados com um tempo de reação Fenton de 5 minutos, nota-se que, com exceção do primeiro processo, os demais geraram um incremento na redução de COT, de modo que alcançaram uma redução final superior a 60%. O segundo processo combinado, em particular, atingiu uma redução de 96% no COT. É relevante observar que, embora os três últimos processos combinados tenham apresentado uma redução significativa no COT após 5 minutos de reação Fenton em comparação com o final da etapa de adsorção, essa redução não pode ser atribuída à mineralização da solução, uma vez que os compostos orgânicos podem ter sido adsorvidos no carvão ativado granular e não necessariamente mineralizados conforme a Equação 3.

Quando os tempos de reação Fenton foram estendidos para 60 minutos, os resultados mostraram um aumento do COT na solução após os 55 minutos seguintes de

reação. Isso pode ser explicado pela diminuição da quantidade de oxidantes disponíveis na solução ao longo do tempo, tornando a degradação dos subprodutos menos eficaz. Esse comportamento era esperado, uma vez que ensaios individuais de Fenton realizados anteriormente (conforme discutido na seção 5.2) também demonstraram um acúmulo de intermediários de reação na solução ao longo de 60 minutos, que não foram completamente oxidados. No entanto, nota-se na Figura 23 que a cada novo processo combinado o COT em 60 minutos de reação Fenton aumentou, atingindo um pico de remoção de 54% no 4º processo combinado, o que pode ser explicado pela maior intensidade de picos observados no FTIR da Figura 28 associados a grupos que a cafeína e seus intermediários podem se adsorver como os grupos hidroxila, ácidos carboxílicos, anidridos, fenóis, lactonas e éteres (CARABINEIRO *et al.*, 2011; THIRAVETYAN & SUKSABYE, 2012).

Os resultados ilustrados na Figura 23 destacam a influência do tempo de reação Fenton na redução do COT, indicando uma maior eficácia em 5 minutos de reação, seguida de um acúmulo de intermediários orgânicos até os 60 minutos. Os resultados evidenciam que a produção de radicais hidroxila foi mais intensa nos primeiros minutos da reação, porém, posteriormente, diminuiu. Esse declínio na taxa de produção de radicais hidroxila pode ser atribuído ao consumo do peróxido de hidrogênio e dos íons ferro disponíveis numa velocidade maior do que a sua regeneração conforme Equações 5, 8, 9 e 11. Esse padrão de comportamento, caracterizado por uma rápida cinética de degradação e consequente redução na carga orgânica nos estágios iniciais, está em concordância com a literatura de degradação de fármacos por meio da reação Fenton (DE ALMEIDA *et al.*, 2021; DE CARVALHO *et al.*, 2022; POSSER, 2016; TROVÓ *et al.*, 2013). Ao final do 4º processo combinado tem-se uma redução de 87% no COT em 5 min de reação e 54% de redução de COT em 60 minutos de reação, valores satisfatórios quando comparados com resultados obtidos em outras literaturas para mineralização da cafeína conforme mostra a Tabela 28.

Tabela 28 – Decaimento de COT em solução de cafeína obtido através de POA

Processo	Condições Aplicadas	Decaimento de COT	Referência
Foto-fenton	$C_{CAF} = 52 \text{ mg L}^{-1}$ $C_{Fe+2} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ $C_{H_2O_2} = 42 \text{ mg L}^{-1}$ Tempo = 120 min UV = 400W	78%	Trovó <i>et al.</i> (2013)
Fenton	$C_{CAF} = 20 \text{ mg L}^{-1}$ $C_{Fe+2} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ $C_{H_2O_2} = 50 \text{ mg L}^{-1}$ Tempo = 30 min	9%	Posser <i>et al.</i> (2016)
Foto-Fenton	$C_{CAF} = 20 \text{ mg L}^{-1}$ $C_{Fe+2} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ $C_{H_2O_2} = 50 \text{ mg L}^{-1}$ Tempo = 30 min UV = 96 W	32%	Posser <i>et al.</i> (2016)
Ozonização	pH = 8 Vazão = 830 mg L^{-1}	30,8%	Costa <i>et al.</i> (2023)
UV-H ₂ O ₂	$C_{CAF} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ $C_{H_2O_2} = 10\text{--}25 \text{ mg L}^{-1}$ Tempo = 60 min UV = 577 kHz	21,7%	Ziylan-Yava <i>et al.</i> (2021)
US/UV-H ₂ O ₂	$C_{CAF} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ $C_{H_2O_2} = 10\text{--}25 \text{ mg L}^{-1}$ pH = 4 Tempo = 60 min UV = 577 kHz	35,4%	Ziylan-Yava <i>et al.</i> (2021)
UV/TiO ₂	$C_{CAF} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ $C_{TiO_2} = 0,1 \text{ mg L}^{-1}$ pH = 4 Tempo = 60 min UV = 577 kHz	60%	Ziylan-Yava <i>et al.</i> (2021)
US/UV/TiO ₂	$C_{CAF} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ $C_{TiO_2} = 0,1\text{--}0,5 \text{ mg L}^{-1}$ pH = 4 Tempo = 60 min UV = 577 kHz	66%	Ziylan-Yava <i>et al.</i> (2021)
Fenton	$C_{CAF} = 20 \text{ mg L}^{-1}$	5%	Presente trabalho
Processo Combinado	$C_{Fe+2} = 2,3 \text{ mg L}^{-1}$ $C_{H_2O_2} = 129,7 \text{ mg L}^{-1}$ Tempo = 5 min	87% (4º ciclo)	Presente trabalho
Fenton	$C_{CAF} = 20 \text{ mg L}^{-1}$	5%	Presente trabalho
Processo Combinado	$C_{Fe+2} = 2,3 \text{ mg L}^{-1}$ $C_{H_2O_2} = 129,7 \text{ mg L}^{-1}$ Tempo = 60 min	54% (4º ciclo)	Presente trabalho

Fonte: Autora, 2023.

Trovó *et al.* (2013) e Posser *et al.* (2016), concluíram que a aplicação do processo Fenton não foi eficaz para mineralização da cafeína e os autores optaram por acoplar radiação UV à reação Fenton. De modo que após combinar a radiação UV às mesmas condições experimentais anteriores de Fenton, os autores obtiveram eficiências de mineralização de 78% e 32%, respectivamente. Os resultados das reações de Fenton realizados pelos autores corroboraram com o comportamento obtido no presente trabalho quando estudado a reação Fenton de forma individual.

Costa *et al.* (2023) aplicou processo de ozonização para estudo da mineralização da cafeína e obteve uma eficiência máxima de 30,8%. O resultado obtido pelos autores foi bem próximo aos obtidos anteriormente por Posser *et al.* (2016) ao acoplar radiação UV a reação Fenton. Ou seja, o processo de ozonização para a cafeína é mais eficiente que a técnica de Fenton isolada, porém ainda necessita de mais pesquisas com foco na maximização da mineralização do poluente.

Por outro lado, Ziyilan-Yava *et al.* (2021) estudou a aplicação de ultrassom (US) e radiação UV em combinação com H_2O_2 e TiO_2 conforme as quatro sequências a seguir: UV- H_2O_2 , US/UV- H_2O_2 , UV/ TiO_2 , US/UV/ TiO_2 . Os autores obtiveram eficiências de mineralização de 21,7%, 35,4%, 60% e 66%, respectivamente. Ou seja, foi comprovado que o H_2O_2 apresentou uma eficiência de mineralização menor, provavelmente pelo fato de não ser possível a produção de oxidantes fortes durante toda a reação. No entanto, cabe ressaltar que o TiO_2 apresenta um custo maior que o H_2O_2 .

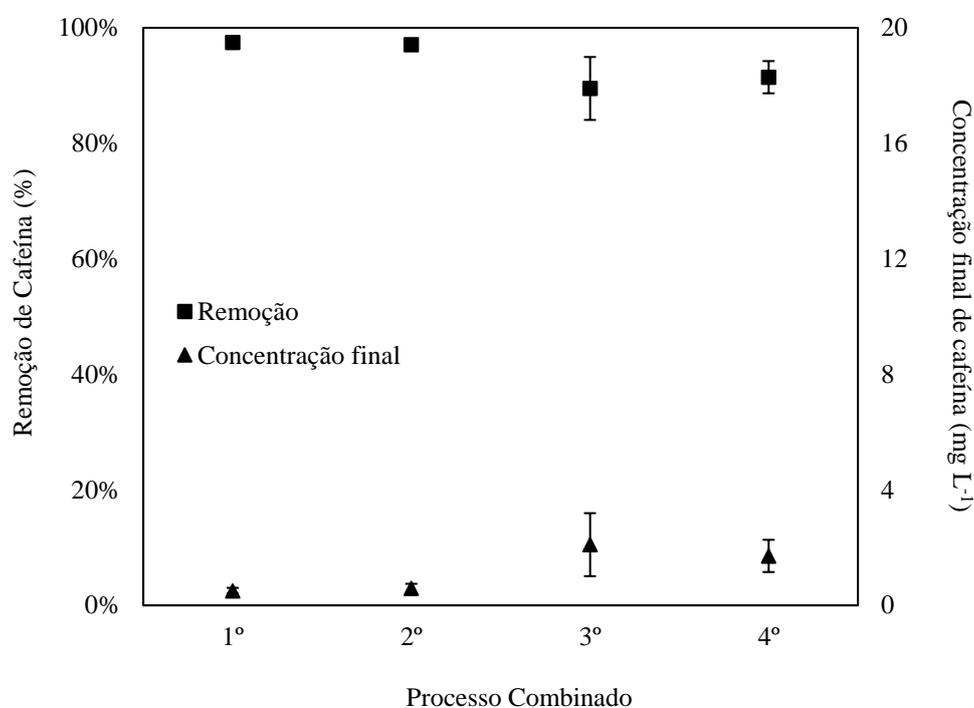
Diante dos dados reportados na Tabela 28 para mineralização da cafeína e das discussões acima, é possível concluir que os resultados de decaimento de COT obtidos no presente trabalho foram satisfatórios. O presente trabalho propôs a aplicação da técnica Fenton combinada à adsorção, a qual se mostrou promissora na redução do nível de carbono orgânico total na solução final tratada quando comparada aos resultados reportados na literatura.

5.3.3 Eficiência de regeneração do carvão ativado granular

A avaliação da capacidade de regeneração do carvão ativado granular foi conduzida por meio da análise dos resultados de remoção de cafeína nas etapas de adsorção dos quatro processos combinados executados. É importante destacar que as séries das técnicas combinadas foram realizadas em triplicata e com o mesmo CAG, o qual foi submetido a uma etapa de filtração e subsequente secagem em estufa a 100°C ao final das reações Fenton. As condições de adsorção e Fenton empregadas seguiram os pontos ótimos definidos nas Tabelas 24 e 25. A Figura 24 apresenta os valores de

eficiência de adsorção de cafeína e da concentração final de cafeína em cada processo combinado. Barras de erro médio são indicadas para cada função resposta.

Figura 24 - Eficiência de remoção de cafeína em CAG na etapa de adsorção para quatro processos combinados realizados em sequência

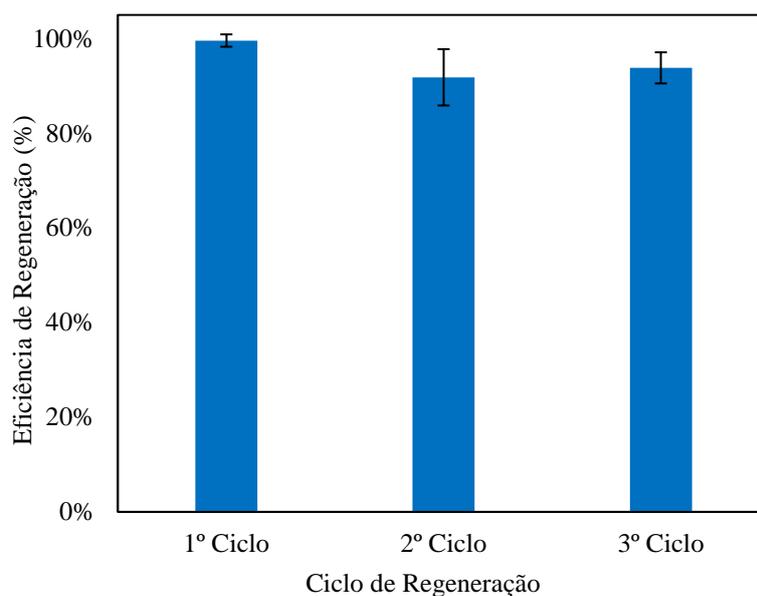


Fonte: Autora, 2023.

De acordo com a Figura 24, nota-se altas eficiências (>89%) de remoção de cafeína em carvão ativado nos quatro ciclos de adsorção realizados e, conseqüentemente, baixas concentrações finais de cafeína (< 2,1 mg L⁻¹) em solução. Na primeira adsorção realizada (1º processo combinado, R₀) obteve-se uma remoção de aproximadamente 97,5%, a qual reduziu para ~97,1% (2º processo combinado) após a realização da primeira regeneração. Ao realizar o 2º processo combinado, ou seja, a segunda regeneração, a remoção de cafeína pelo CAG reduziu apenas 7,8%, alcançando média de ~89,5% (3º processo combinado). E, após a 3ª regeneração, o sólido adsorvente foi capaz de adsorver, no 4º processo combinado, ~91,5% da solução de 20 mg L⁻¹ cafeína, valor 2% superior ao obtido na adsorção anterior.

Diante dos dados ilustrados na Figura 24, foi calculado a eficiência de regeneração do sólido adsorvente (ER) através da Equação 16, onde o percentual da adsorção do primeiro processo combinado (97,5%) foi definido como a variável R₀ e os valores dos demais três processos como variáveis R₁, R₂ e R₃. A Figura 25 demonstra a eficiência de regeneração obtida para cada ciclo. Barras de erro médio são indicadas para cada curva.

Figura 25 - Eficiência de regeneração ao fim de cada ciclo do processo combinado



Fonte: Autora, 2023.

A Figura 25 ilustra a alta eficiência do processo combinado na regeneração do carvão ativado granular durante os três ciclos de experimentação. Nos três ciclos, as regenerações alcançaram percentuais de 99,6%, 91,8% e 93,8%, respectivamente. Essa alta eficiência é atribuída ao fato de que a adsorção da cafeína no carvão ativado granular aconteceu na superfície do material e conforme caracterização discutida no item 5.3.4, a reação Fenton regenerou essa superfície, mantendo as características texturais originais do sólido inalteradas ao longo de todos os ciclos. Dessa forma, a principal função da reação Fenton no carvão ativado granular envolve a degradação das moléculas orgânicas em sua superfície e a remoção de impurezas de seus poros, promovendo a manutenção da disponibilidade dos sítios de adsorção para que nos processos subseqüentes de adsorção, a cafeína e seus subprodutos continuem a ser adsorvidos de forma eficaz.

Pesquisas disponíveis na literatura também indicaram a eficácia do mecanismo oxidativo da reação de Fenton na regeneração de carvão ativado granular saturado com compostos orgânicos (CHEN *et al.*, 2015; DE LAS CASAS *et al.*, 2006; MURANAKA *et al.*, 2010; SANTOS *et al.*, 2020), sendo que uma vantagem em comum dos trabalhos é a não alteração das propriedades estruturais do material durante os ciclos de regeneração.

O estudo conduzido por Santos *et al.* (2020) investigou a regeneração do carvão ativado usado na adsorção de um poluente orgânico modelo (azul de metileno), empregando a reação de Fenton. Os resultados revelaram uma eficiência máxima de regeneração de 71% nas condições estabelecidas, que incluíam um período de reação de

2 h, bem como concentrações de 500 mmol L^{-1} de H_2O_2 e $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fe^{+2} . O sólido adsorvente não teve sua estrutura alterada ao longo dos ciclos de regeneração, no entanto o diâmetro dos poros aumentou, o que explicou a perda de eficiência do processo evidenciada pelos autores. No presente trabalho foi alcançado uma eficiência máxima de regeneração maior (99,6%) que no estudo de Santos *et al.* (2020) para um tempo menor de reação Fenton (1 h), uma concentração de Fe^{+2} 57,5% menor ($0,04 \text{ mmol L}^{-1}$) e o sólido sem alteração significativa no diâmetro dos poros. A concentração de H_2O_2 foi 574 mmol L^{-1} , similar ao encontrado pelos autores. Embora os poluentes aqui comparados sejam diferentes, comprova-se a eficiência e potencial da aplicação da reação Fenton como regenerante do CAG saturado com cafeína diante da alta eficiência, baixo tempo de reação e baixa concentração dos reagentes.

De Las Casas *et al.* (2006) utilizaram reagentes Fenton como solução regenerante nas condições experimentais de pH 2, temperatura de 32°C , 10 mmol L^{-1} de Fe^{+2} e $0,15 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2O_2 . Os autores obtiveram regenerações consideráveis ($\sim 100\%$, $\sim 85\%$ e $\sim 50\%$) para os adsorbatos orgânicos (hidrocarbonetos clorados) empregados, entretanto os resultados experimentais mostraram que as taxas de transferência de massa foram lentas na regeneração do CAG para as condições empregadas no trabalho, visto que o tempo ótimo encontrado foi de 14 h. Este período é maior do que o observado no presente estudo, que obteve resultados satisfatórios em apenas 60 minutos. Ao comparar as eficiências de regeneração obtidas pelos autores com os resultados obtidos na presente pesquisa, evidencia-se que a utilização de concentrações menores de H_2O_2 e Fe^{+2} por De Las Casas *et al.* (2006) demandaram tempos de reação mais longos, embora tenham empregado uma temperatura mais elevada, que é favorável à reação em comparação com a temperatura ambiente.

Muranaka *et al.* (2010) estudaram a regeneração de carvão ativado granular usado na adsorção do poluente orgânico fenol através da reação Fenton. Eles observaram que uma maior concentração de íons ferro (Fe^{2+}), na ordem de 10 mmol L^{-1} , e uma concentração de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) de 500 mmol L^{-1} , resultaram em uma recuperação de aproximadamente 50% da capacidade de adsorção inicial ao longo de quatro ciclos consecutivos. Com relação ao tempo, nas condições estudadas, o poluente orgânico foi totalmente degradado da superfície do material adsorvente dentro de uma faixa de tempo de reação de 10 a 30 min. Os resultados experimentais apresentados no estudo evidenciaram a aplicabilidade da reação Fenton na regeneração de carvões ativados previamente saturados com a molécula orgânica fenol.

Na pesquisa desenvolvida por Chen *et al.* (2015), foi realizada uma avaliação da eficácia da reação Fenton na regeneração de carvão ativado granular que havia sido saturado com efluente biológico proveniente do tingimento de águas residuais. Os resultados demonstraram que os reagentes Fenton se mostraram eficazes na degradação de produtos orgânicos tóxicos e na remoção de poluentes orgânicos da superfície do carvão ativado granular. A eficiência de regeneração desse material atingiu cerca de 40% ao longo de sete ciclos de utilização com o reagente Fenton para uma proporção molar inicial de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$ de 20:1. O estudo também identificou que a atuação combinada entre o carvão ativado granular e íons ferrosos melhorou a mineralização de poluentes orgânicos, auxiliando na eficiência de regeneração obtida ao longo dos ciclos.

Em conclusão, destaca-se a eficácia da reação Fenton na regeneração do carvão ativado granular, como comprovada nesta pesquisa para a regeneração do sólido saturado com cafeína e nos trabalhos anteriores. A versatilidade dessa abordagem para diversos adsorbatos é relevante, uma vez que em efluentes reais, a presença de uma ampla gama de compostos é comum, e o carvão ativado se mostra capaz de lidar com essa diversidade de poluentes de forma eficaz, tornando-o uma solução para o tratamento de águas residuais complexas.

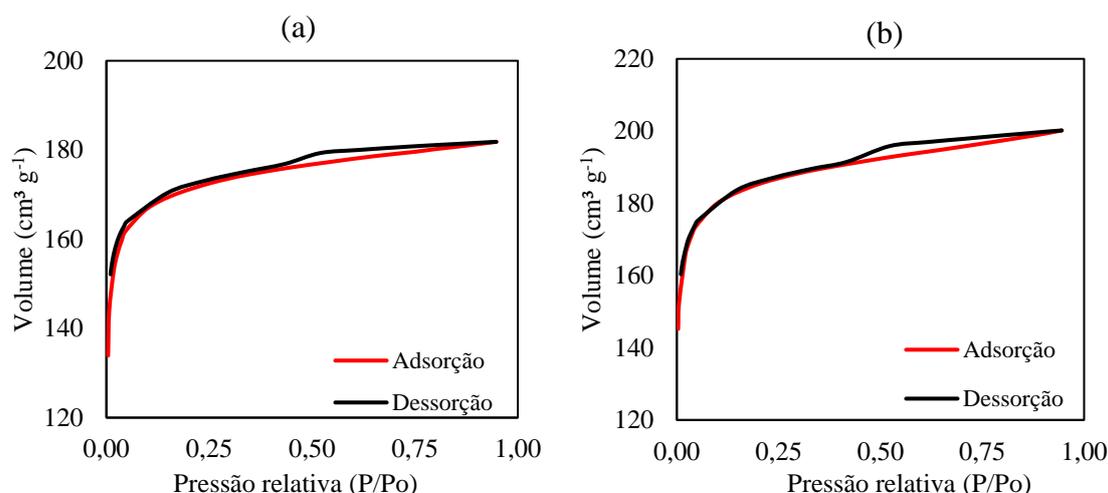
5.3.4 Caracterização do Carvão Ativado Granular

O sólido adsorvente foi caracterizado antes e após o processo de adsorção e após o segundo e o quarto processos combinados por meio das técnicas DRX, BET, BJH e FTIR com o objetivo de elucidar a evolução das propriedades texturais do CAG após a submissão a ciclos consecutivos do processo combinado. A finalidade desse estudo era fornecer uma visão detalhada das características estruturais e físico-químicas do sólido após quatro exposições aos processos de adsorção e reação Fenton para identificar a possibilidade de reutilização eficaz do material adsorvente em múltiplas etapas de processo combinado.

5.3.4.1 Determinação da distribuição granulométrica, área superficial, tamanho e volume de poros (BET/BJH)

A análise BET gerou gráficos de isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio (N_2) para as amostras do CAG após o 2º e 4º ciclo do processo combinado, conforme ilustrado na Figura 26. As análises foram conduzidas a uma temperatura de 300°C.

Figura 26 - Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ para o CAG após o 2º processo combinado (a) e para o CAG após o 4º processo combinado (b)



Fonte: Autora, 2023.

A análise das isotermas da Figura 26 permitiu classificar as amostras do CAG como microporosas, seguindo a classificação da IUPAC, especificamente como "Tipo I". Isso indica que o CAG manteve sua natureza microporosa com alta seletividade mesmo após os ciclos de processo combinado, funcionando como uma peneira molecular. Além disso, observou-se que, após o 4º ciclo do processo combinado, o CAG adsorveu um volume significativamente maior de N₂ em diferentes pressões relativas, sugerindo uma melhora nas características texturais ao longo dos ciclos.

Os resultados específicos de área superficial determinada pelo método BET e volume total e diâmetro médio dos poros obtidos por meio do método BJH, apresentados na Tabela 29, demonstram a evolução das características texturais do CAG após os processos combinados.

Tabela 29 - Resultados dos métodos BET/BJH do CAG natural, após adsorção e após o 2º e 4º ciclo de PC

Tipo de carvão ativado	Área de superfície BET (m ² g ⁻¹)	Volume total do poro (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro médio do poro (Å)
CAG natural	534,42	0,12	4,82
CAG após adsorção	483,72	0,11	4,82
CAG após 2º PC	531,06	0,11	4,84
CAG após 4º PC	576,46	0,14	4,84

Fonte: Autora, 2023.

A área superficial do CAG após a adsorção, conforme mostrado na Tabela 29, era de 483,71 m² g⁻¹. De acordo com a Tabela 29, após o 2º ciclo do processo combinado, essa área superficial aumentou para 531,05 m²g⁻¹, e após o 4º ciclo, alcançou 576,46 m²

g^{-1} . Esses resultados destacam o papel da reação Fenton como agente regenerador do CAG, visto que no 2º ciclo, a área superficial se aproximou daquela observada no CAG natural, e no 4º ciclo, superou a área superficial inicial do CAG sem tratamento.

Além disso, a Tabela 29 revela que o volume total do poro do CAG após o 2º ciclo do processo combinado foi de $0,11 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, aumentando para $0,14 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ após o 4º ciclo. O diâmetro médio do poro foi mantido na faixa de microporosidade (menos de 200 \AA) em ambos os casos, indicando que o CAG permanece microporoso. Esses resultados corroboram as conclusões extraídas das isotermas de adsorção e dessorção de N_2 .

Santos (2021) estudou a regeneração eletroquímica de carvão ativado saturado com o poluente orgânico azul de metileno em oito ciclos utilizando corrente catódica e anódica. A área superficial do sólido antes da adsorção correspondeu a $385,28 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Para a corrente catódica a eficiência de regeneração nos oito ciclos variou de 70 a 80% e a área superficial do sólido após a 8ª regeneração foi de $375,31 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Já para a corrente anódica a eficiência de regeneração nos oito ciclos variou de 10 a 80% e a área superficial do sólido após a 8ª regeneração foi de $300,46 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Os autores indicaram que os ótimos resultados de regeneração obtidos no primeiro caso estão relacionados a baixa variação das propriedades do sólido, entre elas a área superficial. Já, as alterações evidenciadas nas capacidades de regeneração do sólido por corrente anódica foram corroboradas pela redução da área superficial do sólido ao longo dos ciclos, mudança nos grupos superficiais e diminuição no tamanho do poro do material. Ou seja, o valor das propriedades texturais do sólido adsorvente ao longo dos ciclos de regeneração é um parâmetro importante na explicação das eficiências de regeneração, sendo que quanto menor a área superficial após a regeneração, menor a capacidade de adsorção do material.

Nunes *et al.* (2020) avaliaram a eficiência de regeneração de CAG através de tratamento térmico, por ultrassom e por solventes. A área superficial do CAG antes da adsorção correspondeu a $777,23 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e o volume dos poros a $0,24 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Após as regenerações o sólido apresentou áreas superficiais e volume de poros de $693,92 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $0,19 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para a regeneração térmica, $652,37 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $0,15 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para regeneração por ultrassom e $674,26 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $0,17 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para regeneração por solventes. A regeneração térmica foi a que apresentou melhores resultados, obtendo eficiências de regeneração acima de 70% para 8 ciclos. Cabe ressaltar que o sólido após a regeneração térmica apresentou redução de $\sim 10,7\%$ na área superficial para o 1º ciclo, o que pode explicar a perda de eficiência nos ciclos subsequentes.

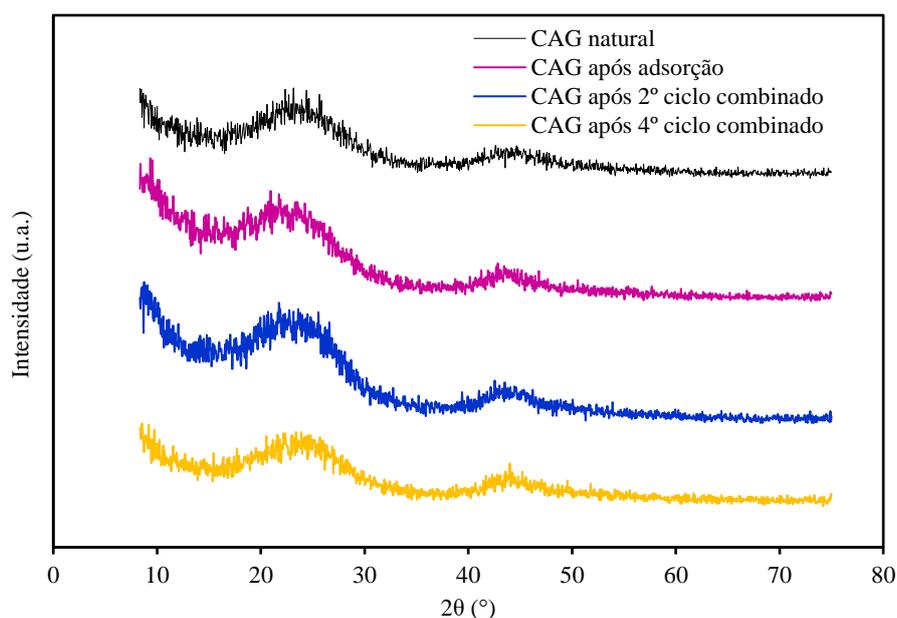
Chen *et al.* (2015) em sua avaliação da eficácia da reação Fenton na regeneração de carvão ativado granular saturado com efluente biológico demonstrou que o CAG antes e após a adsorção apresentou uma área superficial de 1157,90 e 375,31 m² g⁻¹, respectivamente, e volume do poro de 0,57 e 0,32 cm³ g⁻¹, respectivamente. De modo que após a regeneração pela reação Fenton a área superficial passou a 794,75 cm³ g⁻¹ e o volume do poro para 0,53 cm³ g⁻¹. Ou seja, os reagentes Fenton são capazes de regenerar o CAG saturado através da degradação de poluentes orgânicos da superfície do carvão ativado granular.

Em síntese, a análise das características texturais do CAG ao longo dos ciclos de adsorção e reação Fenton demonstra que esses processos não alteram substancialmente a natureza microporosa do sólido. No entanto, eles indicam claramente uma melhora nos valores específicos de área superficial, volume total do poro e diâmetro médio do poro à medida que os ciclos combinados são executados. Essas informações destacam a capacidade da reação Fenton de atuar como um agente regenerador do carvão ativado, tornando-o uma opção viável para aplicações em múltiplas etapas de adsorção.

5.3.4.2 Difratometria de Raios X (DRX)

A caracterização cristalográfica do CAG foi realizada também após o 2º e 4º ciclo do processo combinado por meio de análises de DRX para comparação ao sólido antes e após a adsorção. A Figura 27 exibe os padrões de difração de raios X correspondentes às amostras sólidas analisadas.

Figura 27 - Padrões de raios X para o CAG após o 2º e 4º ciclo de processo combinado



Fonte: Autora, 2023.

Conforme evidenciado na Figura 27, o CAG, submetido aos processos combinados de adsorção e Fenton, manteve as reflexões principais em torno de $\sim 25^\circ$ e $\sim 45^\circ$, que eram observadas no CAG comercial. O padrão de difração apresentado na Figura 14 ratifica que o CAG utilizado nos processos combinados mantém sua característica de estrutura grafítica desordenada, em conformidade com a descrição cristalográfica encontrada na literatura (CARABINEIRO *et al.*, 2011).

Após a aplicação do processo combinado, observou-se que o padrão de difração do carvão ativado não sofreu mudanças significativas em termos de posicionamento dos picos, no entanto, houve um leve aumento na intensidade do sinal quando comparado aos padrões do CAG natural e do CAG após a adsorção. Esse aumento na intensidade pode ser atribuído à interação regenerativa da reação Fenton com o sólido adsorvente, sugerindo que é viável degradar a cafeína da superfície do sólido e recuperar o adsorvente sem afetar sua estrutura cristalina.

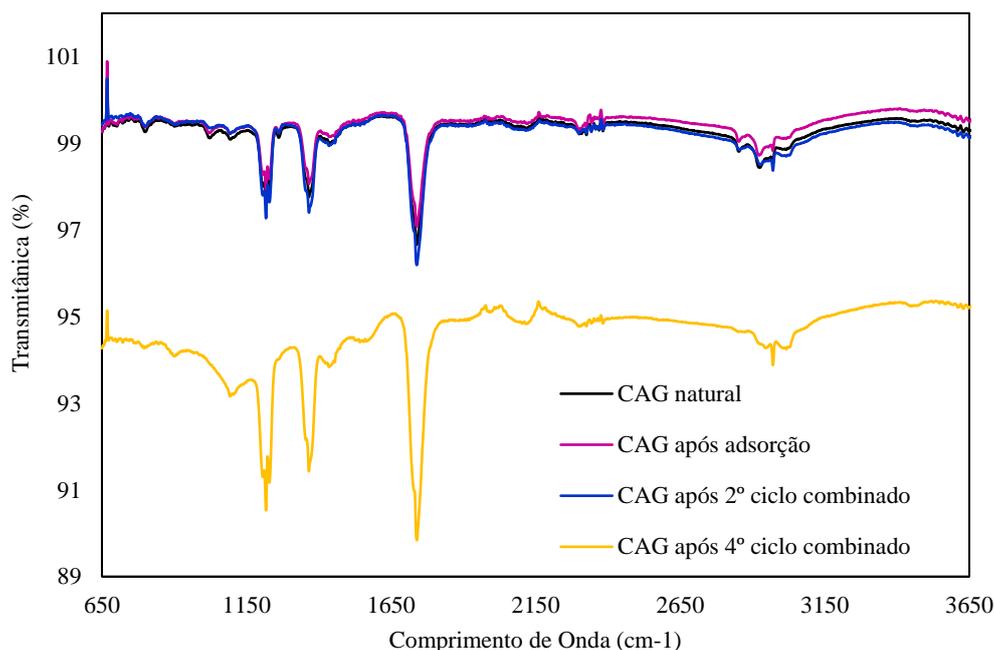
Os resultados de DRX encontrados por Santos *et al.* (2020), Cai *et al.* (2020) e He *et al.* (2022) corroboram os do presente trabalho em termos da eficiência da reação Fenton na regeneração do CAG. Os autores descreveram que a reação de oxidação além de remover o poluente da estrutura do CAG também limpou a matéria-prima de possíveis impurezas oriundas de processo produtivo e manteve a estrutura cristalina amorfa característica dos carvões ativados.

5.3.4.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A caracterização dos grupos funcionais presentes no CAG após o 2º e 4º ciclo do processo combinado foi conduzida por meio da espectroscopia por FTIR. Na Figura 26, são apresentados os picos correspondentes a determinadas vibrações dos materiais analisados.

A análise da Figura 28 indica que os picos de absorção FTIR permaneceram consistentes com os observados no CAG comercial. No entanto, há uma distinção importante no CAG após o 4º ciclo do processo combinado, onde a intensidade dos três picos principais aumentou. No CAG após o 2º ciclo combinado, as intensidades foram semelhantes às do CAG comercial e do CAG após a adsorção.

Figura 28 - Espectro FTIR para o CAG após o 2º e 4º processo combinado



Fonte: Autora, 2023.

A Figura 28 indica que, após a aplicação do processo combinado, ocorreram mudanças específicas na composição química da superfície do CAG, sendo um aumento na intensidade das vibrações associadas ao estiramento de ligações C-O em ácidos carboxílicos, anidridos, fenóis, lactonas e éteres (pico em $\sim 1250\text{ cm}^{-1}$) (CARABINEIRO *et al.*, 2011), ao grupo funcional hidroxila -OH (pico em 1347 cm^{-1}) (THIRAVETYAN & SUKSABYE, 2012), e ao estiramento de ligações C=O em ácidos carboxílicos, anidridos e lactonas (pico em $\sim 1750\text{ cm}^{-1}$) (CARABINEIRO *et al.*, 2011).

Portanto, embora a técnica FTIR não seja capaz de fornecer informações quantitativas precisas, ela revela que os grupos funcionais característicos do sólido inicial permaneceram praticamente inalterados. Em outras palavras, não ocorreram mudanças significativas na criação ou destruição de grupos funcionais no sólido adsorvente. Em vez disso, observou-se um aumento na intensidade de alguns desses grupos funcionais, o que pode ser atribuído à interação dos reagentes Fenton com a superfície do sólido adsorvente. O aumento na intensidade dos picos pode ser interpretado como um indício de que a reação de Fenton, além de remover a cafeína e seus subprodutos da estrutura do carvão ativado granular, também desempenhou um papel na purificação da matéria-prima, possivelmente eliminando impurezas que poderiam estar relacionadas ao processo produtivo (SANTOS, 2020).

Comportamentos similares ao evidenciado no presente trabalho foram relatados ao aplicar reação Fenton ao sólido adsorvente aturado. Santos *et al.* (2020) também

observaram aumento na intensidade dos picos sem deslocamento deles após a reação Fenton, quando comparados com a matéria-prima inicial. Já, Cai *et al.* (2020) observaram um aumento específico na área do pico do grupo hidroxila e atribuíram a deposição de hidróxido férrico na superfície do CAG e a geração de grupos hidroxila durante a reação de oxidação. He *et al.* (2022) também observaram aumentos significativos nas intensidades dos grupos funcionais O-H, C=O/C=C e C-O após submeter o CAG à reação de oxidação, devido a impregnação de Fe^{+2} na superfície do sólido adsorvente. Dessa forma, como as Figuras 27 e 28 sugerem que não houve mudanças substanciais na composição química do CAG comercial, conclui-se que o processo de adsorção e regeneração da cafeína com o sólido adsorvente é predominantemente físico, sem provocar alterações significativas na estrutura química fundamental do adsorvente e, dessa forma, restaura a capacidade de adsorção do sólido adsorvente quase que por completo.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A caracterização do carvão ativado granular comercial com uma granulometria de 1,00 a 2,00 mm revelou sua natureza microporosa, com uma área superficial de 534,42 m² g⁻¹, volume de poros de 0,12 cm³ g⁻¹ e um diâmetro de 4,82 Å. Após a adsorção de cafeína e quatro ciclos do processo combinado, a área superficial aumentou para 576,46 m² g⁻¹, destacando o papel da reação Fenton como agente regenerador. Os padrões de DRX confirmaram a manutenção da estrutura gráfica desordenada do CAG, com intensificação leve dos picos, indicando que a cafeína interagiu principalmente na superfície. Os espectros de FTIR revelaram que os grupos funcionais do CAG permaneceram praticamente inalterados, com aumento na intensidade de algumas vibrações, sugerindo fisissorção e purificação do material após reação Fenton. Esses resultados destacaram a capacidade do sólido de preservar sua estrutura e grupos funcionais após a adsorção e reação Fenton, o que o tornou eficaz na aplicação dos quatro ciclos de processo combinado.

O estudo individual da adsorção realizado com ensaios em batelada seguindo um delineamento de Box-Behnken de 3 fatores/1 bloco/15 execuções com 3 níveis avaliou a remoção e a C_F de cafeína em solução aquosa usando CAG como adsorvente variando os parâmetros de pH (3, 7 e 11), concentração de sólido adsorvente (1,0, 5,5 e 10,0 g L⁻¹) e tempo de contato (10, 65 e 120 min). Os resultados mostraram que a concentração final de cafeína variou de 1,29 mg L⁻¹ a 19,12 mg L⁻¹, e a remoção de cafeína variou de 2,48% a 93,40%. A análise estatística revelou que os parâmetros de tempo de contato e dosagem de adsorvente tiveram um impacto significativo na remoção de cafeína, enquanto o pH não teve uma influência significativa. O ponto ótimo encontrado para a concentração de adsorvente foi próximo ao valor máximo avaliado (10 g L⁻¹), enquanto o tempo de contato ótimo foi de aproximadamente 116 minutos. O pH ótimo foi definido como o pH natural da solução de cafeína (~pH 6) para tornar o processo mais sustentável.

O estudo individual de Fenton realizado com ensaios em batelada seguindo um delineamento experimental baseado em um planejamento fatorial de 3 fatores/1 bloco/8 execuções com 3 níveis avaliou a degradação e a C_F de cafeína em solução variando os parâmetros de concentração de Fe⁺² (0,8, 2,0 e 4,0 mg L⁻¹) e de H₂O₂ (25, 75 e 150 mg L⁻¹) em intervalos de tempo de 5, 15, 30 e 60 minutos. Os resultados mostraram que a C_F de cafeína variou de 0,21 mg L⁻¹ a 7,82 mg L⁻¹ e a degradação de cafeína variou de 58,72% a 98,92%. Estrategicamente, foram escolhidos tempos de reação de 5 minutos e 60

minutos para análise estatística detalhada, a qual revelou que os termos de interação de H_2O_2 e $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e concentração de H_2O_2 tiveram um impacto significativo na degradação de cafeína para 5 e 60 min de reação Fenton, respectivamente. O ponto ótimo médio encontrado para os dois modelos foi $130,8 \text{ mg L}^{-1}$ para a concentração H_2O_2 e $2,6 \text{ mg L}^{-1}$ para a concentração de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. A análise individual da técnica de Fenton destacou que, embora seja eficaz na obtenção de altas taxas de degradação de cafeína em solução aquosa, sua aplicação requer a complementação com abordagens combinadas para lidar com intermediários de reação e melhorar a mineralização dos compostos.

O processo combinado foi realizado em 4 ciclos sequenciais, empregando os pontos ótimos definidos nos estudos individuais de adsorção e Fenton com foco nos tempos de 5 e 60 minutos para a reação Fenton. A etapa de adsorção foi eficiente na remoção da cafeína nos quatro ciclos, atingindo uma remoção média de 93,7%. Com a aplicação da reação Fenton por 5 e 60 minutos foi possibilitado a degradação da cafeína residual, a qual atingiu remoção final de 99,2% e 99,6%, respectivamente. Esses valores correspondem a concentrações finais de cafeína próximas (5 min – $0,2 \text{ mg L}^{-1}$) e menores (60 min - $0,07 \text{ mg L}^{-1}$) à especificação internacional de $0,087 \text{ mg L}^{-1}$ de cafeína em água potável (CARVALHO et al., 2016), comprovando que a técnica Fenton combinada com adsorção é promissora na redução dos níveis de cafeína na solução tratada.

Com relação ao decaimento de COT ao aplicar a combinação das duas técnicas, observou-se uma redução significativa do COT na solução final quando comparada com a solução inicial de cafeína (20 mg L^{-1}). Os processos combinados apresentaram uma redução de mais de 50% do COT após a etapa de adsorção e, especificadamente aqueles com 5 min de reação Fenton, atingiram 96,1%, 66,0% e 87,5% de redução de COT para o segundo, terceiro e quarto ciclo. No entanto, ao prolongar o tempo de reação Fenton para 60 minutos, observou-se um aumento no COT com remoções finais de 20,7%, 38,9%, 57,8% e 53,6%, respectivamente. Esses resultados destacaram que o tempo de reação Fenton de 5 min foi mais eficiente na redução do COT.

No que diz respeito a capacidade de regeneração do CAG durante os quatro ciclos do processo combinado, o sólido demonstrou altas eficiências de remoção de cafeína, mantendo concentrações finais abaixo de $2,1 \text{ mg L}^{-1}$ nas etapas de adsorção. A eficiência de regeneração do material adsorvente variou entre 91,8% e 99,6%, indicando que a reação Fenton manteve as características texturais do sólido intactas ao longo dos ciclos. Além disso, o processo proposto neste trabalho demonstrou eficiências de regeneração com menores tempos e concentrações de reagentes quando comparado a estudos na

literatura nesta mesma linha, comprovando a eficácia da reação Fenton na regeneração do carvão ativado granular saturado com cafeína.

Dessa forma, o presente trabalho evidenciou a eficácia do processo combinado de adsorção e reação Fenton na remoção e degradação da cafeína, na diminuição de subprodutos de oxidação do poluente e na regeneração do sólido adsorvente, comprovando que o método é uma alternativa promissora para o tratamento terciário de águas e efluentes contendo cafeína. Os tempos de 5 e 60 minutos de reação Fenton apresentaram ótimos resultados, cada um com sua especificidade. A escolha entre eles depende do objetivo final: o processo combinado com 60 minutos de reação Fenton é ideal para obter a máxima remoção e degradação de cafeína, enquanto o processo com 5 minutos otimiza o tempo de tratamento sem comprometer a eficácia e promove a maior redução de COT da solução. Contudo, cabe ressaltar, que embora esse estudo inicial tenha demonstrado a viabilidade dessa técnica, demais itens precisam ser avaliados para a conclusão definitiva de sua aplicação em escala industrial, principalmente as questões de ecotoxicidade dos subprodutos de reação e do sólido a ser descartado. Nesse contexto, a seção 6.1 apresenta as principais recomendações da autora para trabalhos futuros com o objetivo de tornar essa técnica viável em grande escala.

6.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Conduzir análise de viabilidade econômica do processo combinado com carvão ativado granular em comparação a outros tratamentos de efluentes avançados;
- ✓ Identificar os subprodutos gerados durante o processo de degradação da cafeína e avaliar a sua ecotoxicidade;
- ✓ Analisar a ecotoxicidade do CAG saturado e avaliar seu descarte nos solos;
- ✓ Realizar mais ciclos de processo combinado para avaliar a capacidade de regeneração do sólido adsorvente, decaimento de COT da solução remanescente e diminuição de subprodutos na solução final tratada;
- ✓ Investigar a remoção, degradação e mineralização da cafeína através do processo combinado em uma solução aquosa que contenha uma mistura de contaminantes emergentes;
- ✓ Estudar a remoção, degradação e mineralização da cafeína através do processo combinado em uma matriz real empregando o processo combinado;
- ✓ Conduzir uma pesquisa aplicando o processo combinado em escala de planta piloto.

REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO

ABTAHI, M.; DOBARADARAN, S.; TORABBEIGI, M.; JORFI, S.; GHOLAMNIA, R.; KOOLIVAND, A.; DARABIL, H.; KAVOUSHI, A.; SAEEDI, R. Health risk of phthalates in water environment: occurrence in water resources, bottled water, and tap water, and burden of disease from exposure through drinking water in Tehran, Iran. **Environmental research**, v. 173, p. 469-479, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.03.071>

ALHOWAIL, A. Candidate mechanisms of caffeine improving memory dysfunction. **Die Pharmazie - An International Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 74, p. 705-710, 2019. <https://doi.org/10.1691/ph.2019.9711>

ALMEIDA, L. N. B.; PIETROBELLI, J. M. T. A.; LENZI, G. G.; SANTOS, O. A. A. Degradation of caffeine by heterogeneous photocatalysis using ZnO with Fe and Ag. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, p. 63, 2020. <http://dx.doi.org/10.1590/1678-4324-2020180614>

ALONSO, J.J.S.; KORI, N.E.; MELIÁN-MARTEL, N.; RÍO-GAMERO, B.D. Removal of ciprofloxacin from seawater by reverse osmosis. **Journal of Environmental Management**. v. 217, p. 337–345, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.03.108>

ÁLVAREZ-TORRELLAS, S., RODRÍGUEZ, A., OVEJERO, G., GÓMEZ, J. M., & GARCÍA, J. Removal of caffeine from pharmaceutical wastewater by adsorption: influence of NOM, textural and chemical properties of the adsorbent. **Environmental Technology**, p. 37(13), v. 1618-1630, 2016. <https://doi.org/10.1080/09593330.2015.1122666>

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**, v. 304, p. 112661, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112661>

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 557–572, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.10.011>

BACHMANN, S. A. L., NUNES, K. G. P., CALVETE, T., & FÉRIS, L. A. Low-cost adsorbents prepared from brewer's spent grain for pollutants removal. **Emergent Materials**, p. 1-13, 2023. <https://doi.org/10.1007/s42247-023-00496-x>

BACHMANN, S. A. L.; 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**, v. 767, p. 144229, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144229>

BALTRÉNAS, P.; BALTRÉNAITĖ, E. Sustainable Environmental Protection Technologies. **Springer International Publishing**, 2020.

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**, v. 73, p. 373-380, 1951. <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>

BEDIA, J.; PEÑAS-GARZÓN, M.; GÓMEZ-AVILÉS, A.; RODRIGUEZ, J. J.; BELVER, C. Review on activated carbons by chemical activation with FeCl₃. **Journal of Carbon Research**, v. 6(2), p. 21, 2020.

BELTRAME, K.K.; CAZETTA, A.L.; DE SOUZA, P.S.; 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**. V. 147, p. 64–71, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.08.034>

BHATNAGAR, A., HOGLAND, W., MARQUES, M., & SILLANPÄÄ, M. An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 219, p. 499-511, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.038>

BITTENCOURT, C.; DE PAULA, M. A. S. Tratamento de água e efluentes: **Fundamentos de saneamento ambiental e gestão de recursos hídricos**. 1. Ed. São Paulo: Saraiva Educação, 2014.

BRACAMONTES-RUELAS, A. R.; REYES-VIDAL, Y.; IRIGOYEN-CAMPUZANO, J. R.; REYNOSO-CUEVAS, L. Simultaneous Oxidation of Emerging Pollutants in Real

Wastewater by the Advanced Fenton Oxidation Process. **Catalysts**, v. 13, p. 748, 2023. <https://doi.org/10.3390/catal13040748>

BRACK, W.; ALTENBURGER, R.; SCHÜÜRMAN, G.; KRAUSS, M.; HERRÁEZ, D.L.; VAN GILS, J.; SLOBODNIK, J.; MUNTHE, J.; GAWLIK, B.M.; VAN WEZEL, A.; SCHRIKS, M.; HOLLENDER, J.; TOLLEFSEN, K.E.; MEKENYAN, O.; DIMITROV, S.; BUNKE, D.; COUSINS, I.; POSTHUMA, L.P.; BRINK, P.J.V.D.; DE ALDA, M.L.; BARCELÓ, D.; FAUST, M.; KORTENKAMP, A.; SCRIMSHAW, M.; IGNATOVA, S.; ENGELEN, G.; MASSMANN, G.; LEMKINE, G.; TEODOROVIC, I.; WALZ, K.; DULIO, V.; JONKER, M.T.O.; JÄGER, F.; CHIPMAN, K.; FALCIANI, F.; ISKA, I.; ROOKE, D.; ZHANG, X.; HOLLERT, H.; VRANA, B.; HILSCHEROVA, K.; KRAMER, K.; NEUMANN, S.; HAMMERBACHER, R.; BACKHAUS, T.; MACK, J.; SEGNER, H.; ESCHER, B.; UMBUZEIRO, G.A. The SOLUTIONS project: Challenges and responses for present and future emerging pollutants in land and water resources management, **Science of The Total Environment**, v. 503, p. 22-31, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.05.143>

BRASIL. **Decreto nº 6.938, de 31 de agosto de 1981**. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências. Diário Oficial República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 31 ago. 1981. Disponível em: https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l6938.htm. Acesso em: 6 jul. 2023.

BRASIL. **Decreto nº 8.468, de 31 de maio de 1976**. Aprova o Regulamento da Lei nº 997, de 31 de maio de 1976, que dispõe sobre a prevenção e o controle da poluição do meio ambiente. Disponível em: <https://www.cetesb.sp.gov.br/Institucional/documentos/Dec8468.pdf>. Acesso em: 03 jun. 2023.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American chemical society**, v. 60, p. 309-319, 1938. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>

CAI, Q. Q.; WU, M. Y.; HU, L. M.; LEE, B. C. Y.; ONG, S. L.; WANG, P.; HU, J. Y. Organics removal and in-situ granule activated carbon regeneration in FBR-Fenton/GAC process for reverse osmosis concentrate treatment. **Water Research**, v. 183, p. 116119, 2020.

CALIJURI, M. C.; CUNHA, D. G. F. Engenharia ambiental: conceitos, tecnologia e gestão. ed. 2. Rio de Janeiro: **Elsevier**, 2019.

CAMARGO, M.A.F.; CAMARGO, C.A.C.M. Effects of caffeine on the organism-literature, **Open Access Library Journal**, v. 6, e5265, 2019. <https://doi.org/10.4236/oalib.1105265>

CARABINEIRO, S. A.; PEREIRA, M. F.; ÓRFÃO, J. J.; FIGUEIREDO, J. L. Surface chemistry of activated carbons. **Chemical Physics Research Journal**, v. 4(3/4), p. 291, 2011.

CARVALHO, J.J.; EMMERLING, F.; SCHNEIDER, A.R. Chapter 3: The chemistry of caffeine. In: ASTORINO, T. A., LIU, S., ADAN, A., AMINI, A., RIBEIRO, A. C., SCHNEIDER, R. J., ... & WARZAK, W. J. **Caffeine: Chemistry, analysis, function, and effects**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2012. cap.3, p. 40-52.

CARVALHO, R.N.; MARINOV, D.; LOOS, R.; NAPIERSKA, D.; CHIRICO, N.; LETTIERI, T. **European Commission** – Monitoring Data Report, 2016.

CHEN, Q.; LIU, H.; YANG, Z.; TAN, D. Regeneration performance of spent granular activated carbon for tertiary treatment of dyeing wastewater by Fenton reagent and hydrogen peroxide. **Journal of Material Cycles and Waste Management**. v. 19, p. 256–264, 2015. <https://doi.org/10.1007/s10163-015-0410-y>

CONAMA. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. Complementa e altera a Resolução nº 357/2005. Diário Oficial da União, Brasília, 2011.

CONKLE, J. L.; WHITE, J. R.; METCALFE, C. D. Reduction of pharmaceutically active compounds by a lagoon wetland wastewater treatment system in Southeast Louisiana. **Chemosphere**, v. 73(11), p. 1741-1748, 2008.

COSTA, L. R. C.; RIBEIRO, L. M.; HIDALGO, G. E. N.; FÉRIS, L. A. Determination of optimal operating parameters for tetracycline removal by adsorption from synthetic and real aqueous solutions. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 55, nº 14, p. 1615-1623, 2020a. <https://doi.org/10.1080/10934529.2020.1829887>

COSTA, L. R. G.; FÉRIS, L. A. Use of functionalized adsorbents for tetracycline removal in wastewater: adsorption mechanism and comparison with activated carbon. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 55, n. 14, p. 1604-1614, 2020b.

COSTA, L.R.C.; ARSUFI, A.B.L.; DE OLIVEIRA, J.T.; FÉRIS, LA. Ozonation for oxidation and transformation of pharmaceuticals in Arroio Diluvio River in Southern Brazil. **Ozone: Science & Engineering**, p. 1-12, 2023. <https://doi.org/10.1080/01919512.2023.2178383>

CRUZ, N.; MIERZWA, J. C. Saúde pública e inovações tecnológicas para abastecimento público. **Saúde e Sociedade**, v. 29, 2020. <https://doi.org/10.1590/S0104-12902020180824>

DALMÁZIO, I.; SANTOS, L.S.; LOPES, R.P.; EBERLIN, M.N.; AUGUSTI, R. Advanced oxidation of caffeine in water: On-line and real-time monitoring by electrospray ionization mass spectrometry. **Environmental Science & Technology**. v. 39, p. 5982–5988, 2005. <https://doi.org/10.1021/es047985v>

DANISH, M.; BIRNBACH, J.; IBRAHIM, M. M.; HASHIM, R.; MAJEED, S.; TAY, G. S.; SAPAWE, N. Optimization study of caffeine adsorption onto large surface area wood activated carbon through central composite design approach. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 16, p. 100594, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100594>

DÁVILA, I. V. J.; HÜBNER, J. V. M.; NUNES, K. G. P.; FÉRIS, L. A. Caffeine Removal by Adsorption: Kinetics, Equilibrium Thermodynamic and Regeneration Studies. **The Journal of Solid Waste Technology and Management**, v. 47, p. 95-103, 2021. <https://doi.org/10.5276/JSWTM/2021.95>

DE ALMEIDA, L. N. B.; JOSUÉ, T. G.; FIDELIS, M. Z.; ABREU, E.; BECHLIN, M. A.; DOS SANTOS, O. A. A.; LENZI, G. G. Process Comparison for Caffeine Degradation: Fenton, Photo-Fenton, UV/H₂O₂ and UV/Fe³⁺. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 232, p. 1-10, 2021. <https://doi.org/10.1007/s11270-021-05115-1>

DE ARAÚJO, K. S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C.; MALPASS, G. R. P. Advanced oxidation processes: A review of fundamentals and

applications in the treatment of urban and industrial wastewaters. **Revista Ambiente & Água**, v. 11, p. 387–401, 2016. <https://doi.org/10.1007/s11270-021-05115-1>

DE CARVALHO, C. B. **Degradação de Ampicilina através de processos combinados: Adsorção e Reação de Fenton**. 2021. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2021.

DE CARVALHO, C. B.; ROSA, I.R.; DEL VECCHIO, P.; DÁVILA, I.V.J.; NUNES, K.G.P.; MARCILIO, N.R.M.; FÉRIS, L.A. Degradation of ampicillin by combined process: Adsorption and Fenton reaction. **Environmental Technology & Innovation**, v. 26, p. 102365, 2022.

DE LAS CASAS, C. L.; BISHOP, K. G.; BERCIK, L. M.; JOHNSON, M.; POTZLER, M.; ELA, W. P.; SÁEZ, A.E.; HULING, S.G. ARNOLD, R. G. In-place regeneration of granular activated carbon using Fenton's reagents. **Remediation of Hazardous Waste in the Subsurface**, cap. 4 p. 43-65, 2006. DOI: 10.1021/bk-2006-0940.ch004

DE 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**. 2022. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2022.

DE OLIVEIRA, M.; ATALLA, A.A.; FRIHLING, B.E.F; CAVALHERI, P.S.; MIGLIOLO, L.; MAGALHÃES FILHO, F.J. Ibuprofen and caffeine removal in vertical flow and free-floating macrophyte constructed wetlands with *Heliconia rostrata* and - *Eichhornia crassipes*. **Chemical Engineering Journal**. v. 373, p. 458–467, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.064>

DE OLIVEIRA, T. D. D.; MARTINI, W. S.; SANTOS, M. D.; MATOS, M. A. C.; ROCHA, L. L. D. Caffeine oxidation in water by Fenton and Fenton-like processes: effects of inorganic anions and ecotoxicological evaluation on aquatic organisms. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, p. 178-184, 2015. <http://dx.doi.org/10.5935/0103-5053.20140237>

DELHIRAJA, K.; VELLINGIRI, K.; BOUKHVALOV, D.W.; PHILIP, L. Development of highly water stable graphene oxide-based composites for the removal of pharmaceuticals and personal care products, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.58, p. 2899–2913, 2019. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b02668>

DENG, C.; KU, X.; CHENG, L. L.; PAN, S. A.; FAN, L.; DENG, W. W.; ZHAO, J.; ZHANG, Z. Z. Metabolite, and transcriptome profiling on xanthine alkaloids-fed tea plant (*Camellia sinensis*) shoot tips and roots reveal the complex metabolic network for caffeine biosynthesis and degradation. **Frontiers in Plant Science**, v. 11, p. 551288, 2020. <https://doi.org/10.3389/fpls.2020.551288>

DO, D. D. Adsorption analysis: Equilibria and Kinetics. London: **Imperial College Press**, 1998.

DUGHERI, S.; MUCCI, N.; BONARI, A.; MARRUBINI, G.; CAPPELLI, G.; UBIALI, D.; CAMPAGNA, M.; MONTALTI, M.; ARCANGELI, G. Liquid phase microextraction techniques combined with chromatography analysis: a review. **Acta Chromatographica**, v. 32, p. 69–79, 2020. <https://doi.org/10.1556/1326.2019.00636>

EPA, EPA 816-F-09-004, **National Primary Drinking Water Regulations (NPDWRs)**, EPA, 2009816-F-09-004, May 2009.

EU 2022/0344. **Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council amending Directive 2000/60/EC**, Directive 2006/118/EC and Directive 2008/105/EC, 2022.

European Union Directives, **Directive 2013/11/EU of the European Parliament and of the Council**, 2013. <https://doi.org/10.5040/9781782258674.0032>.

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**, v. 505, p. 905–926, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.10.021>

FIANI, B.; ZHU, L.; MUSCH, B. L.; BRICENO, S.; ANDEL, R.; SADEQ, N.; ANSARI, A. Z. The neurophysiology of caffeine as a central nervous system stimulant and the

resultant effects on cognitive function. **The Cureus Journal of Medical Science**, v. 13, 2021. <https://doi.org/10.7759/cureus.15032>

FRANÇOIS, L. L.; HARO, N. K.; SOUZA, F. S.; FÉRIS, L. A. Remoção de cafeína por adsorção em carvão ativado. **Scientia Cum Industria**, p. 4, v. 64–68, 2016. <http://dx.doi.org/10.18226/23185279.v4iss2p64>

FROEHNER, S.; PICCIONI, W.; MACHADO, K.S.; AISSE, M.M. Removal capacity of caffeine, hormones, and bisphenol by aerobic and anaerobic sewage treatment. **Water Air Soil Pollution**, v. 216, p. 463–471, 2011. <https://doi.org/10.1007/s11270-010-0545-3>

FU, Y.; DING, X.; ZHAO, J.; ZHENG, Z. Study on the effect of oxidation-ultrasound treatment on the electrochemical properties of activated carbon materials. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 69, p. 104921, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104921>

GAGLIANO, E.; FALCIGLIA, P. P.; ZAKER, Y.; KARANFIL, T.; ROCCARO, P. Microwave regeneration of granular activated carbon saturated with PFAS. **Water Research**, v. 198, p. 117121, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117121>

GARCÍA, C.M.; GONZÁLEZ, M.T.D. Utilización de membranas como tratamientos terciarios para regeneración de aguas residuales: membranas cerámicas, **Tecnología Y Desarrollo**, v. 12, p. 14, 2014.

GARCIA-IVARS, J.; MARTELLA, L.; MASSELLA, M.; CARBONELL-ALCAINA, C.; ALCAINA-MIRANDA, M.I.; IBORRA-CLAR, M.I. Nanofiltration as tertiary treatment method for removing trace pharmaceutically active compounds in wastewater from wastewater treatment plants. **Water Research**, v. 125, p. 360–373, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.08.070>

GARCÍA-NEGUEROLES, P.; GARCÍA-BALLESTEROS, S.; AMAT, A. M.; LAURENTI, E.; ARQUES, A.; SANTOS-JUANES, L. Unveiling the dependence between hydroxyl radical generation and performance of Fenton systems with complexed iron. **ACS omega**, v. 4, p. 21698–21703, 2019. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b02241>

GAUR, N.; FLORA, G.; YADAV, M.; TIWARI, A. A review with recent advancements on bioremediation-based abolition of heavy metals. **Environmental Science: Processes & Impacts**, v. 16, p. 180–193, 2014. <https://doi.org/10.1039/c3em00491k>

GHAEDI, M. Adsorption: Fundamental Processes and Applications. **Academic Press**, 2021.

GIL, A.; GALEANO, L. A.; VICENTE, M. Á. Applications of advanced oxidation processes (AOPs) in drinking water treatment. Cham: **Springer International Publishing**, v. 67, 2019. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-76882-3>

GIL, A.; TAOUFIK, N.; GARCÍA, A.M.; KORILI, S.A. Comparative removal of emerging contaminants from aqueous solution by adsorption on an activated carbon, **Environmental Technology**. v. 40, p. 3017–3030, 2018. <https://doi.org/10.1080/09593330.2018.146406>

GUO, Y.; DU, E. The effects of thermal regeneration conditions and inorganic compounds on the characteristics of activated carbon used in power plant. **Energy Procedia**, v. 17, p. 444-449, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.02.118>

HARO, N. K.; DEL VECCHIO, P.; MARCILIO, N. R.; FÉRIS, L. A. Removal of atenolol by adsorption – Study of kinetics and equilibrium. **Journal of Cleaner Production**, v. 154, p. 214–219, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.217>

HE, J.; YANG, X.; MEN, B.; WANG, D. Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: A review. **Journal of Environmental Sciences**, v. 39, p. 97 – 109, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jes.2015.12.003>

HE, Z.; XU, X.; WANG, B.; LU, Z.; SHI, D.; WU, W. Evaluation of iron-loaded granular activated carbon used as heterogeneous fenton catalyst for degradation of tetracycline. **Journal of Environmental Management**, v. 322, p. 116077, 2022.

HUANG, F., LIU, W., CHEN, S., TIAN, Z., & WEI, J. Thermal desorption characteristics of the adsorbate in activated carbon based on a two-dimensional heat and mass transfer model. **Applied Thermal Engineering**, v. 214, p. 118775, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2022.118775>

HÜBNER, J. V. M. **Avaliação experimental da habilidade do carvão ativado em adsorver cafeína múltiplas vezes.** 2020. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2020.

INDERMUHLE, C.; DE VIDALES, M. J. M.; SÁEZ, C.; ROBLES, J.; CAÑIZARES, P.; GARCÍA-REYES, J. F.; RODRIGO, M. A. Degradation of caffeine by conductive diamond electrochemical oxidation. **Chemosphere**, v. 93, p. 1720-1725, 2013.

IOANNOU-TTOFA, L.; RAJ, S., PRAKASH, H.; FATTA-KASSINOS, D., Solar photo-Fenton oxidation for the removal of ampicillin, total cultivable and resistant E. coli and ecotoxicity from secondary-treated wastewater effluents. **Chemical Engineering Journal**. 355, 91–102, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.057>

JAIN, D. M., & SINGH, V. Biodegradation of phenolic compounds using immobilized *Pseudomonas aeruginosa* on granular activated carbon: Effect of immobilization, kinetic study and microbial regeneration. **Indian Journal of Chemical Technology**, v. 28, p. 402-41, 2022. <https://doi.org/10.56042/ijct.v28i4.31179>

KAUR, H.; BANSIWAL, A.; HIPPARGI, G.; POPHALI, G.R. Effect of hydrophobicity of pharmaceuticals and personal care products for adsorption on activated carbon: adsorption isotherms, kinetics, and mechanism. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, p. 20473–20485, 2018. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0054-7>

KOOIJMAN, G.; DE KREUK, M. K.; HOUTMAN, C.; VAN LIER, J. B. Perspectives of coagulation/flocculation for the removal of pharmaceuticals from domestic wastewater: A critical view at experimental procedures. **Journal of Water Process Engineering**, v. 34, p. 101161, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101161>

KOREKAR, G.; KUMAR, A.; UGALE, C. Occurrence, fate, persistence, and remediation of caffeine: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, p. 34715-34733, 2020. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06998-8>

KOSMA, C. I.; LAMBROPOULOU, D. A.; ALBANIS, T. A. Occurrence and removal of PPCPs in municipal and hospital wastewaters in Greece. **Journal of hazardous materials**, v. 179(1-3), p. 804-817, 2010.

KOUMAKI, E.; NOUTSOPOULOS, C.; MAMAIS, D.; FRAGKISKATOS, G.; ANDREADAKIS, A. Fate of emerging contaminants in high rate activated sludge systems. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 18, p. 400, 2020. <https://doi.org/10.3390/ijerph18020400>

LARASATI, A.; FOWLER, G. D.; GRAHAM, N. J. Insights into chemical regeneration of activated carbon for water treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, p. 105555, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105555>

LESSA, E.F.; NUNES, M.L.; FAJARDO, A.R. Chitosan/waste coffee-grounds composite: an efficient and eco-friendly adsorbent for removal of pharmaceutical contaminants from water. **Carbohydrate Polymers**, v. 189, p. 257–266, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.02.018>

LI, J.; LI, C.; DOS SANTOS, N. D. O.; TEIXEIRA, L. A.; CAMPOS, L. C. Removal of diethyltoluamide, paracetamol, caffeine and triclosan from natural water by photo-Fenton process using powdered zero-valent iron. **Journal of Water Process Engineering**, v. 48, p. 102907, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102907>

LI, M.; MEI, Q.; HAN, D.; WEI, B.; AN, Z.; CAO, H.; XIE, J.; HE, M. The roles of HO•, ClO• and BrO• radicals in caffeine degradation: A theoretical study. **Science of the Total Environment**, v. 768, p. 144733, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144733>

LICONA, K. P. M.; GEAQUINTO, L. R. D. O.; NICOLINI, J. V.; FIGUEIREDO, N. G.; CHIAPETTA, S. C.; HABERT, A. C.; YOKOYAMA, L. Assessing potential of nanofiltration and reverse osmosis for removal of toxic pharmaceuticals from water. **Journal of Water Process Engineering**, v. 25(August), p. 195–204, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.08.002>

LIMA-SILVA, A. E.; CRISTINA-SOUZA, G.; SILVA-CAVALCANTE, M. D.; BERTUZZI, R.; BISHOP, D. J. Caffeine during high-intensity whole-body exercise: an integrative approach beyond the central nervous system. **Nutrients**, v. 13, p. 2503, 2021. <https://doi.org/10.3390/nu13082503>

MALAJ, E.; VON DER OHE, P. C.; GROTE, M.; KÜHNE, R.; MONDY, C. P.; USSEGLIO-POLATERA, P.; BRACK, W.; SCHÄFER, R. B. Organic chemicals jeopardize the health of freshwater ecosystems on the continental scale. **Proceedings of**

the **National Academy of Sciences**, v. 111, p. 9549-9554, 2014. <https://doi.org/10.1073/pnas.1321082111>

MALVIYA, A. K.; SARANLAL, A. M.; MULCHANDANI, M.; GUPTA, A. Caffeine–Essentials for anesthesiologists: A narrative review. **Journal of Anesthesiology Clinical Pharmacology**, 2023. https://doi.org/10.4103/joacp.joacp_285_22

MARTINEZ, C.; GOMEZ, V.; DUBERT, D.; MAJAMAA, K.; POCURULL, E.; BORRULL, F. Study of reverse osmosis treatment for micropollutants rejection in advanced water reuse applications. **Desalination and Water Treatment**. v. 55, p. 2690–2699, 2015. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.940208>.

MEDINA, F. M. O.; AGUIAR, M. B.; PAROLO, M. E.; AVENA, M. J. Insights of competitive adsorption on activated carbon of binary caffeine and diclofenac solutions. **Journal of Environmental Management**, p. 278, v. 111523, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111523>

MICHAEL, S.G.; MICHAEL-KORDATOU, I.; BERETSOU, V.G.; JÄGER, T.; MICHAEL, C; SCHWARTZ, T.; FATTA-KASSINOS, D. Solar photo-Fenton oxidation followed by adsorption on activated carbon for the minimization of antibiotic resistance determinants and toxicity present in urban wastewater, **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 244, p. 871-880, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.12.030>

MOMPELAT, S.; LE BOT, B.; THOMAS, O. Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water. **Environment international**, v. 35, n. 5, p. 803-814, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2008.10.008>

MONTAGNER, C. C.; UMBUZEIRO, G.A.; PASQUINIB, C., JARDIMB, W.F. Caffeine as an indicator of estrogenic activity in source water. **Environmental Science: Processes & Impacts**, v. 16, n. 8, p. 1866-1869, 2014. <https://doi.org/10.1039/C4EM00058G>

MURANAKA, C. T.; JULCOUR, C.; WILHELM, A. M.; DELMAS, H.; NASCIMENTO, C. A. Regeneration of activated carbon by (photo)-Fenton oxidation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49(3), p. 989-995, 2010. <https://doi.org/10.1021/ie900675d>

NAJAFI, M., ABOUSADI, Z. A., HONARVAR, B., & SAJADIAN, S. A. Separation of hydrocarbons from activated carbon as a porous substance in a glycol regeneration process using supercritical carbon dioxide. **Scientific Reports**, v. 12, p. 19910, 2022. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-23722-8>

NASCIMENTO, R. F., LIMA, A. C. A., VIDAL, C. B., MELO, D. Q., & RAULINO, G. S. C. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. **Imprensa Universitária**, 2^a Ed., Fortaleza, 2020.

NAYAK, V., CUHORKA, J., & MIKULÁŠEK, P. Separation of drugs by commercial nanofiltration membranes and their modelling. **Membranes**, v. 12, p. 528, 2022.

NDA, E. S. P. **Scientific opinion on the safety of caffeine**. EFSA Journal, v. 13(5), p. 4102, 2015.

NHMRC, Australian Guidelines for Water Recycling: **Augmentation of Drinking Water Supplies**, 2008. <https://www.nhmrc.gov.au/about-us/publications/australian-guidelines-water-recycling#block-views-block-file-attachments-content-block-1>

NIDHEESH, P.V.; GANDHIMATHI, R. Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: an overview. **Desalination**. v. 299, p. 1–15, 2012.

NIKA, M. C.; NTAIOUB, K.; ELYTISA, K.; THOMAIDIB, V.S.; GATIDOU, G.; KALANTZIB, O.I.; THOMAIDISA, N.S.; STASINAKIS, A.S. Wide-scope target analysis of emerging contaminants in landfill leachates and risk assessment using Risk Quotient methodology. **Journal of hazardous materials**, v. 394, p. 122493, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122493>

NOGUEIRA, R.F.P.; TROVÓ, A.G.; SILVA, M.R.; VILLA, R.D.; DE OLIVEIRA M.C. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**. v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000200030>

NUNES, K. G. P.; DAVILA, I. V. J.; ARNOLD, D.; MOURA, C. H. R.; ESTUMANO, D. C.; FÉRIS, L. A. Kinetics and thermodynamic study of laponite application in caffeine removal by adsorption. **Environmental Processes**, v. 9, p. 47, 2022. <https://doi.org/10.1007/s40710-022-00598-4>

OKOYE, C. O.; NYARUABA, R.; ITA, R. E.; OKON, S. U.; ADDEY, C. I.; EBIDO, C. C.; OPABUNMI, A.O.; OKEKE, E.S.; CHUKWUDOZIE, K. I. Antibiotic resistance in the aquatic environment: analytical techniques and interactive impact of emerging contaminants. **Environmental Toxicology and Pharmacology**. p. 103995, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2022.103995>

OLIVEIRA, E. N.; MENESES, A. T.; DE MELO, S. F.; DIAS, F. M.; PERAZZINI, M. T.; PERAZZINI, H.; MEILI, L.; SOLETTI, J.I.; CARVALHO, S.H.V.; BISPO, M. D. Highly effective adsorption of caffeine by a novel activated carbon prepared from coconut leaf. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, p. 50661-50674, 2022. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-18788-w>

OLIVEIRA, F. F., MOURA, K. O., COSTA, L. S., VIDAL, C.B.; LOIOLA, A.R., NASCIMENTO, R.F. Reactive Adsorption of Parabens on Synthesized Micro- and Mesoporous Silica from Coal Fly Ash: pH Effect on the Modification Process. **ACS Omega**, Fortaleza, v. 5, n.7, 2020, p. 3346-3357. doi: 10.1021/acsomega.9b03537

OMS (Organização Mundial da Saúde), **Guidelines for Drinking-Water Quality** (fourth edition), 2022. <https://www.who.int/publications/i/item/9789240045064>

ONI, B. A.; SANNI, S. E.; DAHUNSI, S. O.; EGERE, B. C. Decaffeination of wastewater using activated carbon produced from velvet tamarind-pericarp (*Dialium Guineense*). **International Journal of Phytoremediation**, v. 24, p. 394-408, 2022. <https://doi.org/10.1080/15226514.2021.1950118>

PADMAJA, K.; CHERUKURI, J.; REDDY, M. A. A comparative study of the efficiency of chemical coagulation and electrocoagulation methods in the treatment of pharmaceutical effluent. **Journal of Water Process Engineering**, v. 34, p. 101153, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101153>

PARIDA, V. K.; 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**, v. 9, n. 5, p. 105966, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105966>

PEREIRA, F. A. V. **Desenvolvimento e aplicação de adsorventes para a remoção de compostos de enxofre e nitrogênio de derivados do petróleo**. Tese (Doutorado) - Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W.; MALONEY, J. O. **Chemical Engineers' Handbook**. 9^a. ed. 9. McGraw-Hill, 2019.

PETRIE, B.; BARDEN, R.; KASPRZYK-HORDERN, B. A review on emerging contaminants in wastewater and the environment: current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. **Water Research**. v. 72, p. 3–27, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.08.053>

PORTINHO, R.; ZANELLA, O.; FÉRIS, L.A. Grape stalk application for caffeine removal through adsorption. **Journal of Environmental Management**. v. 202, p. 178–187, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.07.033>

POSSER, Y. M. **Degradação da cafeína através dos processos oxidativos avançados Fenton e foto-Fenton**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

RAMÉZANI, H.; ELLIEN, I.; EL OUFIR, Z.; MATHIEU, N.; DELPEUX, S.; BHATIA, S. K. Clustering of caffeine in water and its adsorption in activated carbon: Molecular simulations and experiments. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, p. 131645, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.131645>

RATHI, B.S.; KUMAR, P.S.; SHOW, P.L. A review on effective removal of emerging contaminants from aquatic systems: current trends and scope for further research. **Journal of Hazardous Materials**. v. 409, p. 124413, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124413>

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

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. O. **The Engineering of Pt / Carbon Catalyst Preparation**. Chicago: 2004.

RIBEIRO, A.R.; NUNES, O.C.; PEREIRA, M.F.R.; SILVA, A.M.T. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. **Environment International**, v. 75, p. 33–51, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.10.027>

RIGUETO, C.V.T.; NAZARI, M.T.; DE SOUZA, C.F.; CADORE, J.S.; BRIÃO, V.B.; PICCIN, J.S. Alternative techniques for caffeine removal from wastewater: an overview of opportunities and challenges. **Journal of Water Process Engineering**, v. 35, p. 101231, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101231>

RODRIGUES, M.I.; IEMMA, A.F. **Experimental Design and Process Optimization**. Taylor & Francis Group, 2015.

ROSAL R., RODRÍGUEZ A., PERDIGÓN-MELÓN J.A., PETRE A., GARCÍA-CALVO E., GÓMEZ M.J., AGÜERA A. AND FERNÁNDEZ-ALBA A.R. Degradation of caffeine and identification of the transformation products generated by ozonation. **Chemosphere**, v. 74, p. 825-831, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.10.010>

RUTHVEN, D. M. Chapter: Fundamentals of Adsorption Equilibrium and Kinetics in Microporous Solids. In: KARGE, H.G.; WEITKAMP, J. **Adsorption and diffusion**. Springer Science & Business Media, v. 8, 2008. cap.3, p. 40-52.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption & Adsorption Process**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SAIDULU, D.; GUPTA B.; GUPTA, A. K.; GHOSAL, P. S. A review on occurrences, eco-toxic effects, and remediation of emerging contaminants from wastewater: Special emphasis on biological treatment-based hybrid systems. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 4, p. 105282, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105282>

SANTOS, D. H. S. **Avaliação da eficiência dos processos oxidativos avançados na regeneração de carvão ativado saturado com poluente orgânico**. 2021. Tese

(Doutorado em Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Materiais, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2021.

SANTOS, D. H.; DUARTE, J. L.; TONHOLO, J.; MEILI, L.; ZANTA, C. L. Saturated activated carbon regeneration by UV-light, H₂O₂ and Fenton reaction. **Separation and Purification Technology**, v. 250, p. 117112, 2020.

SANTOS, D. H.; SANTOS, J. P.; DUARTE, J. L.; OLIVEIRA, L. M.; TONHOLO, J.; MEILI, L.; ZANTA, C. L. Regeneration of activated carbon adsorbent by anodic and cathodic electrochemical process. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 159, p. 1150-1163, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.01.083>

SASAKI, T.; IIZUKA, A.; WATANABE, M.; HONGO, T.; YAMASAKI, A. Preparation and performance of arsenate (V) adsorbents derived from concrete wastes, **Waste Management**, v. 34, p. 1829–1835, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.01.001>

SINGH, J. K.; VERMA, N. Aqueous Phase Adsorption: Theory, Simulations and Experiments. **CRC Press**, 2019.

SONG, X.; LUO, W.; MCDONALD, J.; KHAN, S. J.; HAI, F. I.; PRICE, W. E.; NGHIEM, L. D. An anaerobic membrane bioreactor–membrane distillation hybrid system for energy recovery and water reuse: Removal performance of organic carbon, nutrients, and trace organic contaminants. **Science of the Total Environment**, v. 628, p. 358-365, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.057>

SÖNMEZ, G.; IŞIK T.B.M. Removal of selected pharmaceuticals from tap water by the Fenton process. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**. v. 102, p. 3855–3867, 2022. <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1776860>

SOTELO, J.L.; RODRÍGUEZ, A.R.; MATEOS, M.M.; HERNÁNDEZ, S.D.; TORRELLAS, S.A.; 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**, v. 47, p. 640–652, 2012. <https://doi.org/10.1080/03601234.2012.668462>

STARLING, M. C. V. M.; AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D. Occurrence, control, and fate of contaminants of emerging concern in environmental compartments in Brazil. **Journal of hazardous materials**, v. 372, p. 17-36, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.04.043>

TEODOSIU, C., GILCA, A.F., BARJOVEANU, G., FIORE, S. Emerging pollutants removal through advanced drinking water treatment: A review on processes and environmental performances assessment. **Journal of Cleaner Production**, v. 197, p. 1210-1221, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.247>

THATHOLA, P.; AGNIHOTRI, V.; PANDEY, A. Microbial Degradation of Caffeine Using Himalayan Psychrotolerant Pseudomonas sp. GBPI_Hb5 (MCC 3295). **Current Microbiology**, v. 78, p. 3924-3935, 2021. <https://doi.org/10.1007/s00284-021-02644-0>

THIRAVETYAN, P.; SUKSABYE, P. Using “activated carbon from bagasse” for color removal. **Activated Carbon: Chemical Engineering Methods and Technology**. New York: Nova Science Publishers, 2012.

THOMAIDI, V. S.; STASINAKIS, A.S.; BOROVA, V.L.; THOMAIDIS, N.S. Is there a risk for the aquatic environment due to the existence of emerging organic contaminants in treated domestic wastewater? Greece as a case-study. **Journal of hazardous materials**, v. 283, p. 740-747, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.10.023>

TROVÓ, A. G.; SILVA, T. F.; GOMES JR, O.; MACHADO, A. E.; NETO, W. B.; MULLER JR, P. S.; DANIEL, D. Degradation of caffeine by photo-Fenton process: optimization of treatment conditions using experimental design. **Chemosphere**. v. 90, p. 170-175, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.06.022>

UBILLUS, M. A. R. **Óxido de grafeno magnético para degradação de cafeína por processo Fenton heterogêneo**. 2020. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2020.

USEPA, **Drinking Water Contaminant Candidate List 4**, 2022. <https://www.epa.gov/ccl/ccl-4-chemical-contaminants>

VASSEGHIAN, Y.; ALMOMANI, F.; MORADI, M.; DRAGOI, E. N. Decontamination of toxic Malathion pesticide in aqueous solutions by Fenton-based processes:

Degradation pathway, toxicity assessment and health risk assessment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 423, p. 127016, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127016>

VELLOSO, Vitor. Poluentes Emergentes: um report, via revisão sistemática, sobre os efeitos em microrganismos planctônicos de água doce. **Editora Dialética**: 2022.

VRIJHEID, M.; CASAS, M.; GASCON, M.; VALVI, D.; NIEUWENHUIJSEN, M. Environmental pollutants and child health - a review of recent concerns. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 219, p. 331-342, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2016.05.001>

WILKINSON, J.L.; BOXALL, A.B.A.; KOLPIN, D.W. A novel method to characterize levels of pharmaceutical pollution in large-scale aquatic monitoring campaigns. **Applied Sciences**, v. 9, p. 1368, 2019. <https://doi.org/10.3390/app9071368>

WU, J.; WANG, B.; CAGNETTA, G.; HUANG, J.; WANG, Y.; DENG, S.; YU, G. Nanoscale zero valent iron-activated persulfate coupled with Fenton oxidation process for typical pharmaceuticals and personal care products degradation. **Separation and Purification Technology**, v. 239, p. 116534, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116534>

XU, Z.; ZHANG, T.; YUAN, Z.; ZHANG, D.; SUN, Z.; HUANG, Y.X.; CHEN, W.; TIAN, D.; DENG, H.; ZHOU, Y. Fabrication of cotton textile waste-based magnetic activated carbon using FeCl₃ activation by the Box-Behnken design: Optimization and characteristics. **RSC Advances**, v. 8, p. 38081–38090, 2018. <https://doi.org/10.1039/C8RA06253F>

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**, v. 209, p. 172–184, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002>

YANG, G.C.; TANG, P.L. Removal of phthalates and pharmaceuticals from municipal wastewater by graphene adsorption process. **Water Science & Technology**, v. 73, p. 2268–2274, 2016. <https://doi.org/10.2166/wst.2016.006>

ZANELLA, O., TESSARO, I.C., FÉRIS, L.A. Desorption- and decomposition-based techniques for the regeneration of activated carbon. **Chemical Engineering & Technology**. 37, 1447–1459, 2014. <https://doi.org/10.1002/ceat.201300808>

ZHANG, S.; GEDALANGA, P.B.; MAHENDRA, S. Advances in bioremediation of 1, 4-dioxane-contaminated Waters. **Journal of Environmental Management**. v. 204, p. 765–774, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.05.033>.

ZHANG, Y.; YANG, Z.; LI, R.; GENG, H.; DONG, C. Investigation of fine chalk dust particles' chemical compositions and toxicities on alveolar macrophages in vitro. **Chemosphere**, v. 120, p. 500-506, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.09.009>

ZHUO, N.; LAN, Y.; YANG, W.; YANG, Z.; LI, X.; ZHOU, X. Adsorption of three selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) onto MIL-101 (Cr)/natural polymer composite beads. **Separation and Purification Technology**. v. 177, p. 272–280, 2017 <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.12.041>

ZIYLAN-YAVAS, A.; INCE, N. H.; OZON, E.; ARSLAN, E.; AVIYENTE, V.; SAVUN-HEKIMOĞLU, B.; ERDINCLER, A. Oxidative decomposition and mineralization of caffeine by advanced oxidation processes: The effect of hybridization. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 76, p. 105635, 2021.