

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

DIANA REGAZZI ZUIM

**ESTUDO DA ADSORÇÃO DE COMPONENTES
DO AROMA DE CAFÉ (BENZALDEÍDO E ÁCIDO ACÉTICO) PERDIDOS DURANTE
O PROCESSO DE PRODUÇÃO DO CAFÉ SOLÚVEL**

CURITIBA

2010

DIANA REGAZZI ZUIM

**ESTUDO DA ADSORÇÃO DE COMPONENTES
DO AROMA DE CAFÉ (BENZALDEÍDO E ÁCIDO ACÉTICO) PERDIDOS DURANTE
O PROCESSO DE PRODUÇÃO DO CAFÉ SOLÚVEL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos do setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Rogério Mafra.

Co-orientadora: Prof.^a Dr.^a Agnes de Paula Scheer.

CURITIBA

2010

Zuim, Diana Regazzi

Estudo da adsorção de componentes do aroma de café (benzaldeído e ácido acético) perdidos durante o processo de produção do café solúvel / Diana Regazzi Zuim – Curitiba, 2010.

154 f. : il., tabs.

Orientador: Marcos Rogério Mafra

Co-Orientadora: Agnes de Paula Scheer

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná. Setor de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos

1. Ácido acético. 2. Carvão. 3. Café solúvel. 4. Café - Processamento. I. Mafra, Marcos Rogério. II. Scheer, Agnes de Paula. III. Título. IV. Universidade Federal do Paraná.

CDD 663.63

DIANA REGAZZI ZUIM

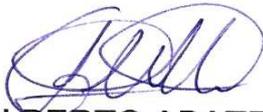
ESTUDO DA ADSORÇÃO DE COMPONENTES DO AROMA DE CAFÉ (BENZALDEÍDO E ÁCIDO ACÉTICO) PERDIDOS DURANTE O PROCESSO DE PRODUÇÃO DO CAFÉ SOLÚVEL

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, da Universidade Federal do Paraná, pela Comissão formada pelos professores:

Orientadora:


Prof. Dr. MARCOS ROGÉRIO MAFRA
Setor de Tecnologia, UFPR


Prof. Dr. DENISLEY GENTIL BASSOLI
Pesquisa e Desenvolvimento, Cia. Iguazu de Café Solúvel


Prof. Dr. GILBERTO ABATE
Setor de Ciências Exatas, UFPR

Curitiba, 26 de março de 2010.

DEDICO ESTE TRABALHO

Em memória ao meu pai, que cedo partiu, roubando-me a tão desejada chance de conhecê-lo, não concedida a mim por nosso grandioso Deus, que sabe o que faz.

À minha querida mãe, Adailce, que com muito amor, força e dedicação conseguiu ser pai e mãe, conseguiu fazer o que parecia impossível para mim e meus irmãos. Sempre estive ao meu lado insistindo e lutando para que eu trilhasse o mesmo caminho que meu pai e imitasse o exemplo dado por ele enquanto em vida.

Aos meus queridos irmãos Diego e José, que não se deixaram esmorecer pelas atribulações que compartilhamos juntos na vida e conseguiram, com muito empenho e esperança, sair vitoriosos assim como eu.

Ao meu amado companheiro Bruno, que me concedeu a privilegiada oportunidade de amar e ser amada, que sempre estive presente nos momentos bons e difíceis prestando apoio e incentivo na realização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

A Deus, a fonte de energia para a criação de tudo o que existe e que nos revigora a cada dia, que está presente nas coisas simples da vida; coisas estas que resultam em felicidade verdadeira e duradoura e que, muitas vezes, passam despercebidas ou até mesmo são rejeitadas pelo egoísmo e materialismo que nos cerca. E que torna possível a existência do amor em suas mais variadas e puras formas.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Marcos Rogério Mafra, e a sua esposa, a Prof.^a Dr.^a Luciana Igarashi-Mafra, pelos valiosos ensinamentos, pela construtiva troca de idéias, pelo empenho, dedicação, paciência, apoio e esforço em possibilitar as melhores condições possíveis para a realização deste trabalho.

À minha co-orientadora, Prof.^a Dr.^a Agnes de Paula Scheer, pelo apoio e por compartilhar seus conhecimentos relacionados ao tema deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Juarez Souza de Oliveira, por compartilhar suas idéias, pela atenção, pelo grande incentivo e por sua contribuição a este trabalho pela participação nas bancas de qualificação e defesa.

Ao Prof. Dr. Gilberto Abate, por compartilhar seus conhecimentos, pela atenção e receptividade e por sua contribuição a este trabalho pela participação nas bancas de qualificação e defesa.

Ao Prof. Dr. Luís Fernando de Lima Luz Jr., por disponibilizar o HPLC utilizado na execução deste trabalho.

Ao PPGTA pela oportunidade de realização deste trabalho e à CAPES/REUNI pelo apoio financeiro concedido.

Ao estimado Secretário do PPGTA, Paulo Roberto Krainski, pelo excelente trabalho realizado, pela responsabilidade, pela paciência, pela consideração e pelas ótimas conversas e trocas de idéias.

Ao CEPPA pelo fornecimento de água ultrapura e por outros importantes auxílios prestados para a realização deste trabalho.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná por realizar os ensaios de MEV e a EDS das amostras de carvão ativado.

Ao Laboratório de Gestão, Controle e Preservação Ambiental, da Universidade Estadual de Maringá, pela análise das características texturais do carvão ativado.

À estudante de graduação em Engenharia Química, Beatriz Yumi Pereira, por ter auxiliado na análise por FTIR do carvão ativado, realizada no laboratório de análise de infravermelho do Departamento de Química da UFPR e à Dr.^a Mitsuka Matsui pelo auxílio na análise dos dados por FTIR.

Às Indústrias Químicas Carbomafra S. A. pelo fornecimento das amostras de carvão ativado, na pessoa do Engenheiro Leandro Augusto Daros.

Ao amigo Eriel pela ajuda no desenvolvimento das metodologias analíticas, pela paciência, pelas conversas edificantes e divertidas e pela imensurável abnegação.

Aos amigos Érika, Guilherme, Dani e Jhonata, pelas ocasiões alegres que juntos vivenciamos, pelos momentos difíceis em que pude contar com o auxílio e com o incentivo de vocês, pelo ânimo, pela dedicação e pela consideração; enfim pela inestimável amizade que permanecerá em minha mente e coração.

Às amigas Michele e Priscilla, com quem tive a excelente oportunidade de dividir o mesmo teto, pelo aprendizado proporcionado pelos bons momentos de convivência, por compartilhar comigo suas angústias e alegrias, pelo incentivo, pela paciência, pelo ânimo e otimismo que me transmitiram, por serem as pessoas maravilhosas que são. Vocês sempre terão um lugar no meu coração.

Aos amigos Flávio e Vítor pelo exemplo, pelo incentivo, pelas conversas edificantes e pelas proveitosas trocas de idéias; e a todos os colegas discentes pelo convívio e por terem de uma forma ou de outra me incentivado ou contribuído para este trabalho.

RESUMO

Durante o processamento de café solúvel ocorrem degradação e perda de aromas, principalmente durante a extração e a concentração a quente, o que compromete a qualidade do produto final. Esses compostos podem ser recuperados em solução aquosa durante o processo, mas precisam ser separados da água e é desejável a separação entre compostos sensorialmente agradáveis (benzaldeído) e desagradáveis (ácido acético). Usualmente, essa separação é realizada por meio de tratamentos térmicos que envolvem altos custos energéticos, além de degradação dos compostos devida às altas temperaturas envolvidas no processo. Uma alternativa promissora para recuperação e/ou separação de aromas é o processo de adsorção. Este trabalho tem por objetivo contribuir com o estudo da adsorção de benzaldeído e ácido acético, presentes em solução aquosa, em carvão ativado granular comercial de casca de coco. Todos os experimentos de adsorção foram feitos em batelada em uma incubadora com controle de temperatura a uma agitação de 150 min^{-1} . Determinou-se a cinética de adsorção a $30,0 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$ pela análise da quantidade de benzaldeído ou ácido acético ($C_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$) adsorvida em diferentes intervalos de tempo (10 min a 24 h). Construíram-se isotermas de adsorção com os sistemas monocomponentes a $20,0 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$, $30,0 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$ e $40,0 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$. As soluções de benzaldeído ($200 \text{ a } 900 \text{ mg L}^{-1}$) foram agitadas com adsorvente por 16 h, enquanto que as de ácido acético ($100 \text{ a } 800 \text{ mg L}^{-1}$) por 24 h. Para os sistemas binários foram construídas duas isotermas a $20,0 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$, com tempo de adsorção de 16 h, sendo uma com concentrações idênticas de benzaldeído e ácido acético ($200 \text{ a } 900 \text{ mg L}^{-1}$) e outra com concentrações crescentes de benzaldeído ($200 \text{ a } 900 \text{ mg L}^{-1}$) e decrescentes de ácido acético ($800 \text{ a } 100 \text{ mg L}^{-1}$), com uma concentração total de 1000 mg L^{-1} . Determinou-se a concentração dos componentes por CLAE e a quantidade adsorvida foi calculada por balanço de massa. No estudo cinético, o equilíbrio foi atingido em aproximadamente 6 h para o benzaldeído e 10 h para o ácido acético. O modelo que melhor representou o comportamento cinético para ambos os componentes foi o de pseudo-segunda ordem. Considerando a adsorção monocomponente, os modelos de Langmuir e Freundlich representaram adequadamente os dados experimentais de equilíbrio. Valores negativos para ΔG_{ads} e ΔH_{ads} indicaram que a adsorção de ambos os compostos foi espontânea e exotérmica. A variação do calor isostérico (ΔH_{ads}) com a cobertura de superfície confirmou a heterogeneidade energética da superfície do adsorvente. O processo de adsorção apresentou-se mais favorável para o benzaldeído, uma vez que a afinidade de adsorção por esse componente é mais de 2000 vezes maior que para o ácido acético, nas temperaturas estudadas. Em relação à adsorção dos sistemas binários, constatou-se que o benzaldeído interfere mais acentuadamente na adsorção do ácido acético que o oposto, possivelmente pelas diferenças de hidrofobicidade entre ambos os compostos. O modelo que representou mais adequadamente os dados dos sistemas binários foi o de Freundlich estendido com cinco parâmetros.

Palavras-chave: benzaldeído, ácido acético, adsorção binária, carvão ativado, aroma de café

ABSTRACT

During soluble coffee processing there are degradation and loss of aromas, mainly during extraction and evaporation, which compromises the final product quality. These compounds can be recovered in aqueous solution during the process, but need to be separated from water and it is desirable separation between pleasant (benzaldehyde) and unpleasant (acetic acid) compounds. This separation is usually done by thermal treatment, which involves high energy costs and besides the high temperatures used can damaged the product. Adsorption process is a promising alternative for separation and/or recovering of aroma compounds. The aim of this work is to contribute to the study of benzaldehyde and acetic acid adsorption in aqueous solution onto commercial grade activated carbon from coconut-husk. All batch adsorption experiments were carried out in a temperature-controlled orbital shaker at a constant speed of 150 min^{-1} . The kinetic of adsorption was determined at $30,0 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$ by analyzing adsorptive uptake of benzaldehyde or acetic acid ($C_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$) at different time intervals (10 min to 24 h). For single adsorption systems, isotherms were carried out at $20,0 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$, $30,0 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$ e $40,0 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$. Benzaldehyde solutions (200 to 900 mg L^{-1}) were agitated with adsorbent for 16 h, while acetic acid solutions (100 to 800 mg L^{-1}) for 24 h. Two isotherms were constructed at $20,0 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$ for binary systems, with 16 h of adsorption time, being one of them with identical benzaldehyde and acetic acid concentration (200 to 900 mg L^{-1}) and another one with increasing benzaldehyde concentrations (200 to 900 mg L^{-1}) and decreasing acetic acid concentrations (800 to 100 mg L^{-1}), with total concentration of 1000 mg L^{-1} . Compound concentrations were determined using HPLC and the amount adsorbed was calculated by a mass balance. Regarding kinetics study, the contact time required in attaining equilibrium was approximately 6 h for benzaldehyde and 10 h for acetic acid. The kinetic behavior of both compounds was well represented by pseudo-second order model. Considering single adsorption, Langmuir and Freundlich models were suitable in representing the equilibrium experimental data. Negative values for ΔG_{ads} and ΔH_{ads} indicated that adsorption processes was spontaneous and exothermic for benzaldehyde and acetic acid. The isosteric heat change with surface coverage (ΔH_{ads}) imply in an energetically heterogeneous surface for adsorbent. Adsorption was more favorable for benzaldehyde, because its adsorption affinity was more than 2000 times greater than that for acetic acid, at studied temperatures. About binary adsorption systems, benzaldehyde exerted more influence on acetic acid adsorption than the opposite. Binary systems adsorption equilibrium was best represented by the five-parameter extended Freundlich isotherm.

Keywords: benzaldehyde, acetic acid, binary adsorption, activated carbon, coffee aroma.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 2.1 - ETAPAS DO PROCESSAMENTO DOS GRÃOS DE CAFÉ ANTES DE SUA TRANSFORMAÇÃO EM PRODUTO PRONTO PARA CONSUMO	31
FIGURA 2.2 - ETAPAS DO PROCESSAMENTO DE CAFÉ TORRADO, TORRADO E MOÍDO E SOLÚVEL	33
FIGURA 2.3 - PRODUTOS DA REAÇÃO DE D-GLICOSE COM GRUPAMENTO AMINA	38
FIGURA 2.4 – DEGRADAÇÃO DE STRECKER E FORMAÇÃO DE ALDEÍDOS, PIRAZINAS E OXAZÓIS	39
FIGURA 2.5 – ESTRUTURA QUÍMICA DA TRIGONELINA	40
FIGURA 2.6 – DEGRADAÇÃO DE ÁCIDO CAFÉICO	41
FIGURA 2.7 – ESTRUTURA QUÍMICA DO BENZALDEÍDO	44
FIGURA 2.8 – ESTRUTURA QUÍMICA DO ÁCIDO ACÉTICO	45
FIGURA 2.9 – DEFINIÇÃO DE ADSORVENTE, ADSORTIVO E ADSORVATO	47
FIGURA 2.10 – TIPOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO SEGUNDO A CLASSIFICAÇÃO DA IUPAC	56
FIGURA 2.11 – CLASSIFICAÇÃO DAS ISOTERMAS (C, L, H, S) SEGUNDO GILES <i>et al.</i> (1960). C REPRESENTA A CONCENTRAÇÃO DE SOLUTO EM SOLUÇÃO E Γ REPRESENTA A QUANTIDADE ADSORVIDA POR QUANTIDADE DE ADSORVENTE	57

FIGURA 4.1 – CURVA ANALÍTICA PARA A QUANTIFICAÇÃO DE BZ, NOS TESTES PARA A ESCOLHA DO CARVÃO ATIVADO, POR CROMATOGRAFIA A GÁS	89
FIGURA 4.2 – MICROGRAFIAS DO CARVÃO ATIVADO 119 CARBOMAFRA® ANTES DA ADSORÇÃO COM AUMENTO DE: (A) 400X, (B) 1500X.....	92
FIGURA 4.3 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO EM CARVÃO ATIVADO 119 CARBOMAFRA® A 77,4 K.....	93
FIGURA 4.4 – ESPECTRO FTIR PARA O CARVÃO ATIVADO ANTES DA ADSORÇÃO (A), APÓS ADSORÇÃO DE BZ (B), APÓS ADSORÇÃO DA MISTURA BZ/HAC (C) E APÓS ADSORÇÃO DE HAC (D)	96
FIGURA 4.5 – EXEMPLOS DE CURVAS ANALÍTICAS PARA A QUANTIFICAÇÃO DE BZ (A, B E C) E HAC (D) NOS TESTES DA CINÉTICA E DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO, POR CROMATOGRAFIA EM FASE LÍQUIDA.....	97
FIGURA 4.6 – EFEITO DO TEMPO DE CONTATO SOBRE A ADSORÇÃO DE BZ E HAC ($C_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 30,0 \text{ }^\circ\text{C}$).....	99
FIGURA 4.7 – COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS EXPERIMENTAIS E OS MODELOS CINÉTICOS PARA A ADSORÇÃO DE BZ (A) E HAC (B) EM CARVÃO ATIVADO 119 CARBOMAFRA® ($C_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 30,0 \text{ }^\circ\text{C}$)	100
FIGURA 4.8 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE BZ (A) E HAC (B) EM CARVÃO ATIVADO 119 CARBOMAFRA®	102

FIGURA 4.9 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES PREDITOS PELOS MODELOS DAS ISOTERMAS DE LANGMUIR E FREUNDLICH E OS DADOS EXPERIMENTAIS DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DE BZ EM CARVÃO ATIVADO 119 CARBOMAFRA® A 20,0 °C (A), 30,0 °C (B) E 40,0 °C (C)	103
FIGURA 4.10 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES PREDITOS PELOS MODELOS DAS ISOTERMAS DE LANGMUIR E FREUNDLICH E OS DADOS EXPERIMENTAIS DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DE HAC EM CARVÃO ATIVADO 119 CARBOMAFRA® A 20,0 °C (A), 30,0 °C (B) E 40,0 °C (C)	104
FIGURA 4.11 – GRÁFICOS DE VAN'T HOFF PARA A ADSORÇÃO DE BZ (A) E HAC (B) EM CARVÃO ATIVADO 119 CARBOMAFRA®	110
FIGURA 4.12 – ISOSTERES DE ADSORÇÃO PARA A DETERMINAÇÃO DO CALOR ISOSTÉRICO DE ADSORÇÃO DE BZ (A) E HAC (B) EM CARVÃO ATIVADO 119 CARBOMAFRA®	112
FIGURA 4.13 – VARIAÇÃO DO ΔH_{st} PARA A ADSORÇÃO DE BZ (A) E HAC (B) EM FUNÇÃO DA COBERTURA DE SUPERFÍCIE	114
FIGURA 4.14 – SOBREPOSIÇÃO DAS ISOTERMAS DO BZ (A) E DO HAC (B) NA MISTURA 1:1 E DOS DADOS PARA OS SISTEMAS MONOCOMPONENTES A 20,0 °C	115
FIGURA 4.15 – AJUSTES DOS MODELOS DE LANGMUIR E FREUNDLICH AOS DADOS EXPERIMENTAIS DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DE BZ (A) E HAC (B) EM CARVÃO ATIVADO, NA MISTURA 1:1	116
FIGURA 4.16 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES PREDITOS PELOS MODELOS TESTADOS E OS DADOS EXPERIMENTAIS DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DE BZ (A) E HAC (B), NA MISTURA 1:1.....	119

FIGURA 4.17 – AJUSTES DO MODELO FE5P AOS DADOS EXPERIMENTAIS DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DA MISTURA DE BZ (A) E HAC (B) (PROPORÇÃO 1:1) EM CARVÃO ATIVADO	123
FIGURA 4.18 – SOBREPOSIÇÃO DAS ISOTERMAS DE BZ (A) E HAC (B) NAS DIFERENTES MISTURAS E NOS SISTEMAS MONOCOMPONENTES A 20,0 °C.....	125
FIGURA 4.19 – SOBREPOSIÇÃO DAS CURVAS DE PORCENTAGEM DE REMOÇÃO DE HAC PARA A MISTURA 1:1 E PARA A MISTURA COM $C_T = 1000$ mg L ⁻¹	127
FIGURA 4.20– AJUSTES DOS MODELOS DE LANGMUIR E FREUNDLICH AOS DADOS EXPERIMENTAIS DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO D E BZ (A) E HAC (B) EM CARVÃO ATIVADO, NA MISTURA COM $C_T = 1000$ mg L ⁻¹	128
FIGURA 4.21 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES PREDITOS PELOS MODELOS TESTADOS E OS DADOS EXPERIMENTAIS DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DE BZ (A) E HAC (B), NA MISTURA COM $C_T = 1000$ mg L ⁻¹	130
FIGURA 4.22 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES PREDITOS PELO MODELO FE5P E OS DADOS EXPERIMENTAIS DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DA MISTURA DE BZ (A) E HAC (B) ($C_T = 1000$ mg L ⁻¹) EM CARVÃO ATIVADO.....	133

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 - DIFERENÇAS ENTRE ADSORÇÃO FÍSICA E QUÍMICA.....	48
TABELA 3.1 – CARVÕES ATIVADOS TESTADOS.....	83
TABELA 3.2 – EXEMPLO DE COMO FORAM PREPARADAS AS SOLUÇÕES COM CONCENTRAÇÕES CRESCENTES DE BZ E DECRESCENTES DE HAC.....	85
TABELA 4.1 – LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO PARA A QUANTIFICAÇÃO DE BZ POR CROMATOGRAFIA A GÁS NOS TESTES PRELIMINARES.....	89
TABELA 4.2 – ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS PARA O CARVÃO ATIVADO GRANULAR DE CASCA DE COCO 119 CARMOMAFRA®.....	91
TABELA 4.3 – DADOS DAS CARACTERÍSTICAS TEXTURAIS DO CARVÃO ATIVADO GRANULAR DE CASCA DE COCO CARMOMAFRA® 119.....	94
TABELA 4.4 – LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO PARA A QUANTIFICAÇÃO DE BZ E HAC POR CROMATOGRAFIA EM FASE LÍQUIDA.....	98
TABELA 4.5 - PARÂMETROS CINÉTICOS E ANÁLISE ESTATÍSTICA DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE BZ E HAC EM CARVÃO ATIVADO 119 CARBOMAFRA® ($C_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 30,0 \text{ }^\circ\text{C}$).....	101
TABELA 4.6- PARÂMETROS DAS ISOTERMAS E ANÁLISE ESTATÍSTICA PARA A ADSORÇÃO DE BZ EM CARVÃO ATIVADO	105

TABELA 4.7- PARÂMETROS DAS ISOTERMAS E ANÁLISE ESTATÍSTICA PARA A ADSORÇÃO DE HAC EM CARVÃO ATIVADO	106
TABELA 4.8- PARÂMETROS DE EQUILÍBRIO PARA A ADSORÇÃO DE BZ E HAC EM CARVÃO ATIVADO 119 CARBOMAFRA®	108
TABELA 4.9- VALORES DAS AFINIDADES DA ADSORÇÃO DO BZ EM RELAÇÃO AO HAC EM CARVÃO ATIVADO 119 CARBOMAFRA®	108
TABELA 4.10- AJUSTES LINEARES DE $\ln(q_{eq}/C_{eq})$ EM FUNÇÃO DE q_{eq} E VALORES DE K_E PARA A ADSORÇÃO DE BZ	109
TABELA 4.11- AJUSTES LINEARES DE $\ln(q_{eq}/C_{eq})$ EM FUNÇÃO DE q_{eq} E VALORES K_E PARA A ADSORÇÃO DE HAC	109
TABELA 4.12- VALORES DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS PARA A ADSORÇÃO DE BZ E HAC EM CARVÃO ATIVADO 119 CARBOMAFRA®	110
TABELA 4.13- VALORES DE ΔH_{st} PARA A ADSORÇÃO DE BZ E HAC	113
TABELA 4.14- PARÂMETROS DE LANGMUIR E FREUNDLICH E ANÁLISE ESTATÍSTICA PARA A ADSORÇÃO DA MISTURA BZ/HAC 1:1 EM CARVÃO ATIVADO	117
TABELA 4.15- AJUSTES PARA A ADSORÇÃO DO SISTEMA BINÁRIO BZ/HAC 1:1	120
TABELA 4.16- INFORMAÇÕES DO AJUSTE DO MODELO FE5P PARA A ADSORÇÃO DO SISTEMA BINÁRIO BZ/HAC 1:1 EM CARVÃO ATIVADO	123

TABELA 4.17- DIFERENÇAS PERCENTUAIS ENTRE OS PARÂMETROS DO MODELO DE FREUNDLICH PARA OS SISTEMAS MONOCOMPONENTES E OS PARÂMETROS ESTIMADOS PELO MODELO FE5P PARA A ADSORÇÃO DO SISTEMA BINÁRIO 1:1....	124
TABELA 4.18- PARÂMETROS DE LANGMUIR E FREUNDLICH E ANÁLISE ESTATÍSTICA PARA A ADSORÇÃO DA MISTURA BZ/HAC COM $C_T =$ 1000 mg L ⁻¹ EM CARVÃO ATIVADO	128
TABELA 4.19- AJUSTES PARA A ADSORÇÃO DO SISTEMA BINÁRIO BZ/HAC COM $C_T = 1000$ mg L ⁻¹	132
TABELA 4.20- INFORMAÇÕES DO AJUSTE DO MODELO FE5P PARA A ADSORÇÃO DO SISTEMA BINÁRIO BZ/HAC ($C_T = 1000$ mg L ⁻¹) EM CARVÃO ATIVADO	134
TABELA 4.21- DIFERENÇAS PERCENTUAIS ENTRE OS PARÂMETROS DO MODELO DE FREUNDLICH PARA OS SISTEMAS MONOCOMPONENTES E OS PARÂMETROS ESTIMADOS PELO MODELO FE5P PARA A ADSORÇÃO DO SISTEMA BINÁRIO $C_T =$ 1000 mg L ⁻¹	135

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABIC	– Associação da Indústria de Café
ABICS	– Associação Brasileira da Indústria de Café Solúvel
ASTM	– American Society for Testing and Materials
AWWA	– American Water Works Association
BET	– Brunauer, Emmet e Teller
BJH	– Barret, Joyner e Halenda
BZ	– Benzaldeído
CG	– Cromatografia em fase Gasosa
CLAE	– Cromatografia em fase Líquida de Alta Eficiência
CONAB	– Companhia Nacional de Abastecimento
DIC	– Detector de Ionização de Chama
EDS	– Energy Dispersive x-ray Spectroscopy
EFS	– Extração em Fase Sólida
EMBRAPA	– Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FE5P	– Modelo de Freundlich estendido com cinco parâmetros
FI	– Modelo do fator de interação
F-L	– Modelo Freundlich-Langmuir
FTIR	– Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier
GAC	– Carvão ativado granular
HAC	– Ácido acético
HMF	– Hidroximetilfurfural
HPLC	– High Performance Liquid Chromatography
IEA	– Instituto de Economia Agrícola
IUPAC	– International Union of Pure and Applied Chemistry
LD	– Limite de Detecção
LE	– Modelo de Langmuir estendido
LEM	– Modelo de Langmuir estendido modificado
LQ	– Limite de Quantificação

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
PAC – Carvão ativado em pó
P-F – Modelo P-fator
PVC – Polivinilcloro
SRS – Modelo Sheindorf-Rebuhn-Sheintuch
UA – Unidades arbitrárias
UV/HPLC – Ultraviolet/ High Performance Liquid Chromatography

LISTA DE SÍMBOLOS

η_i	– fator de interação
α_{AB}	– fator de seletividade
%Em	– erro percentual médio absoluto
a_{ij}	– parâmetro do modelo de Freundlich estendido com 5 parâmetros
b_{ij}	– parâmetro do modelo de Freundlich estendido com 5 parâmetros
C_0	– concentração inicial da solução (mg L ⁻¹)
C_{BZ}	– concentração de benzaldeído
C_{eq}	– concentração da solução no equilíbrio (mg L ⁻¹)
C_{HAC}	– concentração de ácido acético
C_m	– maior concentração inicial do analito (mg L ⁻¹)
C_t	– concentração da solução no tempo t (mg L ⁻¹)
C_T	– concentração total
k_1	– constante cinética da adsorção de primeira ordem (min ⁻¹)
k_2	– constante cinética da adsorção de segunda ordem (g mg ⁻¹ min ⁻¹)
K_e ou K_E	– constante de equilíbrio termodinâmico
K_F	– constante de Freundlich ((mg g ⁻¹) (L mg ⁻¹) ^{1/n})
K_L	– constante de Langmuir (L mg ⁻¹)
n	– constante de Freundlich
P_i	– relação entre os limites de saturação mono e multicomponentes
q_{eq}	– quantidade adsorvida no equilíbrio por massa de adsorvente (mg g ⁻¹)
q_{max}	– limite de saturação (mg g ⁻¹)
q_t	– quantidade adsorvida por massa de adsorvente no tempo t (mg g ⁻¹)
R	– constante universal dos gases ideais (8,314 J mol ⁻¹ K ⁻¹)
R^2	– coeficiente de determinação
R_L	– parâmetro de equilíbrio
s	– desvio padrão amostral
SQE	– soma de quadrados de erros
t	– tempo

T	– temperatura em graus Celsius ou Kelvin
β_{12}	– parâmetro do modelo Sheindorf-Rebuhn-Sheintuch
β_{21}	– parâmetro do modelo Sheindorf-Rebuhn-Sheintuch
ΔG_{ads}	– variação da energia livre de Gibbs de adsorção
ΔH_{ads}	– variação da entalpia de adsorção
ΔH_{st}	– calor isostérico de adsorção
ΔS_{ads}	– variação da entropia de adsorção

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	25
1.1 OBJETIVO GERAL	27
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	27
2 REVISÃO DE LITERATURA	28
2.1 IMPORTÂNCIA ECONÔMICA DO CAFÉ PARA O BRASIL	28
2.2 VARIEDADES DO CAFÉ	30
2.3 O PROCESSAMENTO DOS GRÃOS DE CAFÉ.....	31
2.3.1 Processo de Produção de Café Solúvel.....	33
2.3.2 Transformações Durante a Torrefação do Café	37
2.3.2.1 Reação de Maillard.....	37
2.3.2.2 Degradação de Strecker e Formação de Aldeídos, Pirazinas e Ozaxóis	38
2.3.2.3 Degradação de Trigonelina	40
2.3.2.4 Degradação de Ácidos Fenólicos.....	40
2.3.2.5 Formação e Degradação de Ácidos	41
2.3.2.6 Degradação de Açúcares	42
2.3.2.7 Alterações nas Proteínas	42
2.4 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AROMA DO CAFÉ	43
2.5 ADSORÇÃO	45
2.5.1 Breve Histórico da Adsorção	45
2.5.2 Fenômeno de Adsorção	46
2.5.3 Fatores que Influenciam a Adsorção	49
2.5.3.1 Características do Adsorvente	49
2.5.3.2 Características do Adsorvato	51
2.5.3.3 Características Químicas da Solução e Temperatura de adsorção	51
2.5.4 Adsorventes	52
2.5.4.1 Carvão Ativado	53
2.5.5 Classificação das Isotermas de Adsorção.....	55
2.5.6 Modelos de Isotermas de Adsorção	57
2.5.6.1 Isoterma de Langmuir.....	58

2.5.6.2	Isoterma de Freundlich.....	59
2.5.6.3	Modelo de Langmuir Estendido (LE)	60
2.5.6.4	Modelo de Langmuir Estendido Modificado (LEM)	61
2.5.6.5	Isoterma de Freundlich Estendida com Cinco Parâmetros (FE5P)	61
2.5.6.6	A Equação Sheindorf-Rebuhn-Sheintuch (SRS)	62
2.5.6.7	Isoterma de Freundlich-Langmuir (F-L)	63
2.5.6.8	Modelo do Fator de Interação (FI)	63
2.5.6.9	Modelo P-fator (P-F)	64
2.5.7	Efeito da Interação entre os Componentes	65
2.5.8	Cinética de Adsorção	66
2.5.9	Termodinâmica de Adsorção.....	68
2.5.9.1	Significado dos Parâmetros Termodinâmicos ΔG_{ads} , ΔH_{ads} e ΔS_{ads}	71
2.5.9.2	Calor Isostérico de Adsorção e Heterogeneidade da Superfície do Adsorvente	72
2.6	ADSORÇÃO DE AROMAS E DE OUTROS COMPONENTES ORGÂNICOS	73
3	MATERIAL E MÉTODOS	77
3.1	ADSORVENTE E SUA CARACTERIZAÇÃO	77
3.2	ADSORVATOS	78
3.3	METODOLOGIA ANALÍTICA	78
3.3.1	Cromatografia a Gás	78
3.3.2	Extração em Fase Sólida (EFS)	79
3.3.3	Cromatografia em Fase Líquida de Alta Eficiência (CLAE)	80
3.3.4	Validação dos Métodos Analíticos Cromatográficos	81
3.3.4.1	Curvas Analíticas e Linearidade.....	81
3.3.4.2	Limites de Detecção e Quantificação	82
3.4	TESTES DE ADSORÇÃO EM BATELADA	83
3.4.1	Testes Preliminares.....	83
3.4.2	Cinética e Isotermas de Adsorção.....	84
3.5	AJUSTES DOS DADOS EXPERIMENTAIS.....	86
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	88
4.1	TESTES PRELIMINARES.....	88
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO ESCOLHIDO	90

4.2.1 Especificações Técnicas	90
4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	92
4.2.3 Características Texturais do Carvão Ativado	93
4.2.4 Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	95
4.3 QUANTIFICAÇÃO DE BENZALDEÍDO E ÁCIDO ACÉTICO NOS TESTES DE CINÉTICA E ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	96
4.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO BENZALDEÍDO E DO ÁCIDO ACÉTICO.....	99
4.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DO BENZALDEÍDO E DO ÁCIDO ACÉTICO NOS SISTEMAS MONOCOMPONENTES.....	102
4.6 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DA ADSORÇÃO DE BENZALDEÍDO E DE ÁCIDO ACÉTICO	108
4.6.1 Determinação do Calor Isostérico de Adsorção do Benzaldeído e do Ácido Acético	112
4.7 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DA MISTURA DE BENZALDEÍDO E ÁCIDO ACÉTICO EM CONCENTRAÇÕES IGUAIS	114
4.7.1 Modelos de Isotermas de Langmuir e de Freundlich (Mistura 1:1).....	115
4.7.2 Modelos de Isotermas para Sistemas Binários (Mistura 1:1)	117
4.7.3 Outra Abordagem para o Modelo FE5P (Mistura 1:1)	122
4.8 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DA MISTURA DE BENZALDEÍDO E ÁCIDO ACÉTICO COM CONCENTRAÇÃO TOTAL DE 1000 mg L ⁻¹	124
4.8.1 Modelos de Isotermas de Langmuir e de Freundlich (Mistura C _T = 1000 mg L ⁻¹)	127
4.8.2 Modelos de Isotermas para Sistemas Binários (Mistura C _T = 1000 mg L ⁻¹)	129
4.8.3 Outra Abordagem para o Modelo FE5P (Mistura C _T = 1000 mg L ⁻¹)	133
5 CONCLUSÃO	136
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	138
REFERÊNCIAS.....	139
ANEXOS	149

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é o maior produtor e exportador de café, apesar de ainda ser considerado líder em exportar café *commodity* (café verde) e não café industrializado (NOGUEIRA, 2005).

Na cadeia do café, a indústria de café solúvel é a principal geradora de receita pela exportação de produto com maior valor agregado (ABICS, 2008).

O café solúvel é obtido a partir do café torrado e moído. Durante a torrefação do café verde ocorrem reações químicas com formação de compostos que conferem aroma e sabor característicos à bebida. Algumas dessas substâncias contribuem positivamente para as características sensoriais do produto, como o benzaldeído, enquanto outras são sensorialmente desagradáveis como o ácido acético.

Durante o processamento do café solúvel ocorrem perdas de aromas, além de degradação e formação de compostos, o que compromete a qualidade do produto final. A degradação e as perdas de aromas são maiores durante as etapas de extração e concentração a quente, nas quais o extrato de café é submetido a altas temperaturas. Essas alterações sofridas pelo extrato resultam no aroma e sabor característicos do café solúvel, que diferem do café torrado e moído e desagradam a alguns consumidores.

A recuperação de aromas normalmente é feita por processos térmicos, como a destilação, o que envolve altos custos energéticos, além de alterações indesejáveis nos componentes do aroma (DIBAN *et al.*, 2007). Uma alternativa promissora para a recuperação de voláteis perdidos durante o processamento do café solúvel e para a remoção de compostos pungentes é o processo de adsorção, no qual um ou mais componentes de uma corrente de gás ou líquido são adsorvidos na superfície de um sólido separando-se do fluido.

Devido às vantagens da adsorção como simplicidade de operação, alta capacidade de remoção de solutos, possibilidade de regeneração e aplicação de matérias-primas de baixo custo, essa operação vem sendo utilizada na recuperação e/ou remoção de óleos essenciais (EDRIS *et al.*, 2003), de aroma de suco (DIBAN *et*

al., 2007; DIBAN *et al.*, 2008), de aromas de café (SACANO *et al.*, 1996; SACANO *et al.*, 1999; LUCAS *et al.*, 2004), de flavonóides (AEHLE *et al.*, 2004), de compostos orgânicos de meios fermentativos (FABRE *et al.*, 1996; ALJUNDI *et al.*, 2005; BOWEN e VANE, 2006) etc.

Neste trabalho será estudada a adsorção de benzaldeído e ácido acético em carvão ativado. A escolha desses compostos foi baseada no interesse da indústria de café solúvel em recuperar o benzaldeído e remover o ácido acético de soluções aquosas de aromas geradas no processo de produção de café solúvel.

1.1 OBJETIVO GERAL

Estudar o processo de adsorção, em carvão ativado comercial, de dois componentes presentes no aroma de café (benzaldeído e ácido acético) em solução aquosa, tanto individualmente quanto misturados.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Desenvolver a metodologia analítica para a quantificação dos componentes;
2. Selecionar o carvão ativado comercial mais adequado por meio de testes preliminares de adsorção;
3. Caracterizar o carvão ativado selecionado para os testes de adsorção;
4. Obter as curvas de cinética de adsorção para cada componente;
5. Obter as isotermas de adsorção dos componentes individuais e em misturas;
6. Realizar a modelagem cinética;
7. Ajustar as isotermas de adsorção aos dados experimentais dos sistemas monocomponente e binário;
8. Determinar os parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 IMPORTÂNCIA ECONÔMICA DO CAFÉ PARA O BRASIL

O clima e as terras férteis do Brasil o transformaram no maior produtor mundial de café no final do século XIX. Por volta de 1830, o café transformou-se no principal produto de exportação, ultrapassando o algodão e o açúcar e, em 1845, o Brasil já era responsável por 45 % das exportações mundiais do produto. O café contribuiu de forma decisiva para a industrialização do Brasil e, até hoje, é um dos produtos agrícolas mais importantes cultivados no País (EMBRAPA, 2004).

O mercado cafeeiro envolve muitas regiões produtoras, indústrias que processam o grão, fornecedores de insumos, mão-de-obra na produção e processamento, consumidores internos e externos e empresas exportadoras. É um mercado que exerce papel fundamental no desenvolvimento e fortalecimento de nossa economia por meio da receita cambial gerada pelas exportações, pela transferência de renda aos outros setores da economia, pela contribuição ao crescimento do capital no setor agrícola do País e pela expressiva capacidade de geração de empregos.

Em estudo desenvolvido por equipe do Instituto de Economia Agrícola (IEA), estimou-se que são gerados 88 postos de trabalho diretos e indiretos para cada 10.000 sacas de café cru adicionais exportadas na forma de produto processado. Isso indica quão importante é investir em processamento de café com qualidade, agregando valor ao produto (VEGRO, 2008).

O segmento de café solúvel no Brasil é constituído por um pequeno número de empresas, pois seu processamento exige mais tecnologia e, conseqüentemente, maior investimento que a produção de café torrado e moído. Contudo, o café solúvel apresenta maior valor agregado que o café torrado e moído (RIBEIRO, 2005).

A primeira estimativa de produção total de café (arábica e conilon), para a safra 2010, indica que o País deverá colher entre 45,89 e 48,66 milhões de sacas de 60 quilos de café beneficiado, o que representa um acréscimo entre 16,3 % e 23,3 %,

quando comparada com a produção de 39,47 milhões de sacas obtidas na temporada anterior (CONAB, 2010).

Segundo a Associação Brasileira da Indústria de Café (ABIC), em 2008 as exportações de café verde, torrado e solúvel foram de 29,5 milhões de sacas, totalizando um valor de US\$ 4,7 bilhões, enquanto que em 2007 as exportações foram de 28 milhões de sacas, totalizando um valor de US\$ 3,9 bilhões.

Segundo a ABIC, o consumo interno de café continua crescendo. No período compreendido entre Novembro de 2007 e Outubro de 2008, a ABIC registrou o consumo de 17,66 milhões de sacas, o que representa um acréscimo de 3,21 % em relação ao período anterior correspondente (Novembro de 2006 a Outubro de 2007). Porém, esse crescimento é inferior à expectativa inicial da ABIC, que apontava para uma demanda de 18,1 milhões de sacas em 2008. O consumo *per capita* foi de 5,64 kg de café em grão cru ou 4,51 kg de café torrado (quase 76 litros por brasileiro por ano), registrando uma evolução de 2,0 %.

A ABIC atribui o crescimento do consumo a uma série de fatores, incluindo a melhoria contínua na qualidade do café. Assim, é importante desenvolver processos que permitam melhorar a qualidade do café, o que implicará em melhor aceitação e satisfação do consumidor em relação ao produto. Isso resulta em maior consumo e, conseqüentemente, contribui com o aumento na geração de empregos.

Em 2008, as vendas do setor cafeeiro interno atingiram R\$ 6,5 bilhões e espera-se que cheguem a R\$ 6,85 bilhões em 2009. Para 2009, a ABIC espera um crescimento no consumo interno em torno de 3,0 %, o que elevaria o consumo para 18,2 milhões de sacas.

2.2 VARIEDADES DO CAFÉ

O cafeeiro é membro da família *Rubiaceae* e do gênero *Coffea*. Das 100 espécies descritas do gênero *Coffea* somente duas produzem frutos que têm importância no mercado internacional: *Coffea arabica* L. (café arábica) e *Coffea canephora* Pierre ex Froehner (café robusta ou conilon). Essas espécies diferem no número de genes. Enquanto a variedade arábica possui 44 cromossomos, a robusta possui 22 (PIMENTA, 2003; ORMOND *et al.*, 1999).

Os cafés de melhor qualidade, com aroma intenso e sabores variados e refinados, são produzidos a partir da espécie arábica. Já a espécie robusta dá origem a um café de sabor neutro, devido à sua baixa acidez. Apesar disso, é de grande utilização na indústria de café solúvel, uma vez que apresenta maior teor de sólidos solúveis e é utilizado na formação de *blends* com café arábica, o que possibilita uma redução no custo do produto final (PIMENTA, 2003; ORMOND *et al.*, 1999).

A produção do café arábica no Brasil representa 72,49 % (28,3 milhões de sacas de café beneficiado) do total. O maior produtor é o Estado de Minas Gerais, com 66 % (18,97 milhões de sacas de café beneficiado) (CONAB, 2009).

O café conilon participa da produção nacional com 27,51 % (10,75 milhões de sacas de café beneficiado). O Estado do Espírito Santo se destaca como o maior produtor dessa variedade, com 70,3 % (7,55 milhões de sacas de café beneficiado) (CONAB, 2009).

A área total cultivada com café (arábica e conilon) está estimada em 2.342.438 hectares. Desse total, 11,70 % (245.296 mil hectares) estão em formação e 88,3 % (2.097.142 mil hectares) estão em produção (CONAB, 2009).

2.3 O PROCESSAMENTO DOS GRÃOS DE CAFÉ

A Figura 2.1 apresenta as etapas do processamento dos grãos de café que antecedem a fase de transformação dos grãos em café torrado, torrado e moído e solúvel. A seguir essas etapas são explicadas mais detalhadamente (PIMENTA, 2003).

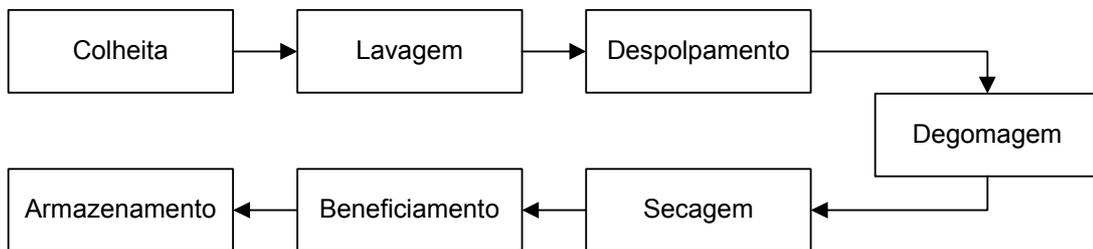


FIGURA 2.1 - ETAPAS DO PROCESSAMENTO DOS GRÃOS DE CAFÉ ANTES DE SUA TRANSFORMAÇÃO EM PRODUTO PRONTO PARA CONSUMO

A primeira etapa do processamento do café é a colheita, que deve ser iniciada quando a maior parte dos grãos (90 %) estiver madura para garantir a obtenção de um café com qualidade.

Na segunda etapa ocorre a lavagem dos grãos para separá-los de impurezas como pedras, folhas, terra, gravetos etc. No preparo por via úmida, realiza-se o despolpamento do café, cuja finalidade é a remoção da casca (exocarpo), e a degomagem, que visa à remoção da mucilagem do café (mesocarpo) por meios mecânicos ou por fermentação. No preparo por via seca, o café não sofre despolpamento e degomagem, o que resulta no café em coco.

Os grãos seguem para o processo de secagem, que é de fundamental importância para a qualidade do café. Pode ser realizada de forma natural (em terreiros) ou artificialmente por meio de secadores. O café deve ser lavado e seco no mesmo dia da colheita para que fermentações indesejáveis não ocorram.

A etapa seguinte à secagem é o beneficiamento, que tem por objetivo descascar o café em coco e separar casca e pergaminho (endocarpo), eliminando o máximo de impurezas. Deve ser realizado de maneira cuidadosa, porque a presença de

impurezas como restos de cascas, pedaços de pau, pedras e terra é considerada como defeito (PIMENTA, 2003).

Após o beneficiamento o café é armazenado. O café beneficiado ou café verde pode ser armazenado em sacarias, utilizando sacos de 60 kg com a formação de pilhas em armazéns convencionais ou a granel em silos. O armazenamento deve ser feito de maneira adequada para evitar deterioração por microrganismos e insetos. Para isso, a infra-estrutura de armazenamento deve permitir o controle da temperatura, da umidade relativa do ar e da luminosidade.

A transformação dos grãos de café beneficiados em bebida é realizada pelas indústrias cafeeiras. A seguir será feita uma abordagem do processamento de café solúvel.

2.3.1 Processo de Produção de Café Solúvel

A Figura 2.2 apresenta as etapas da transformação dos grãos de café em bebida (VARNAM e SUTHERLAND, 1994).

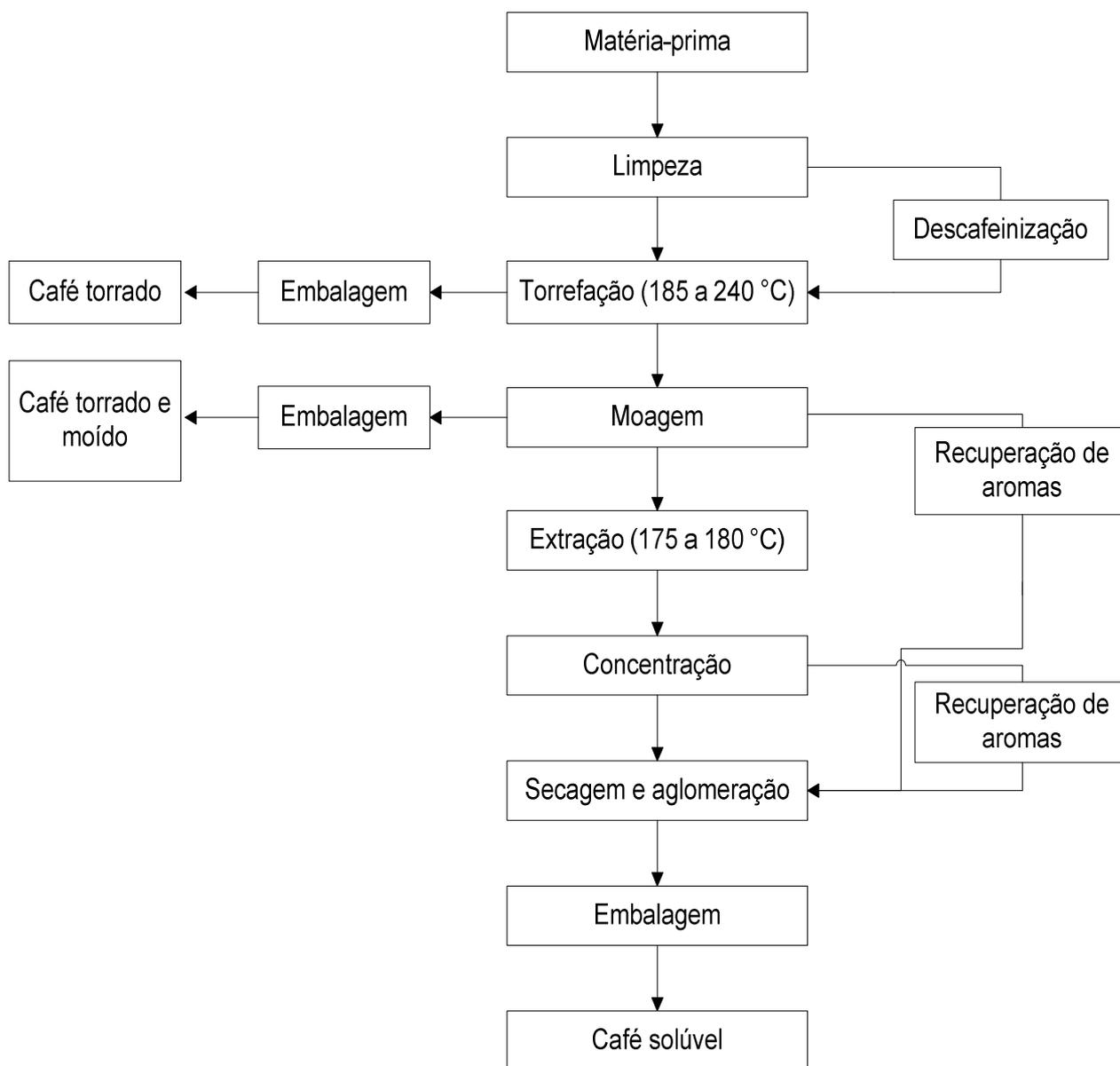


FIGURA 2.2 - ETAPAS DO PROCESSAMENTO DE CAFÉ TORRADO, TORRADO E MOÍDO E SOLÚVEL

FONTE: ADAPTADO DE VARNAM e SUTHERLAND (1994)

A qualidade do café torrado e, conseqüentemente, do café solúvel depende de aspectos relacionados à matéria-prima, tais como tratamentos culturais, variedade, formato do grão, homogeneidade em tamanho do grão, teor de umidade, presença de defeitos (grãos pretos, verdes, ardidos, mal granados, brocados, quebrados etc) ou impurezas (restos de cascas, gravetos, pedras e terra) e temperatura empregada na torrefação (MATIELLO, 1991).

A torrefação é constituída de dois estágios, sendo que o primeiro compreende 80 % do tempo do processo. No primeiro estágio, os grãos verdes perdem sua água livre (cerca de 12 %) e, gradualmente, tornam-se marrom-palha. No segundo estágio, ocorre a pirólise nos grãos, o que desencadeia o desenvolvimento de aroma e sabor, rápido escurecimento, emissão de uma fumaça oleosa e dilatação. A pirólise é uma reação química na qual ocorrem degradações e sínteses de compostos, simultaneamente. Neste estágio, a composição química dos grãos é rapidamente modificada, o que exige que sejam resfriados abruptamente no ponto de torrefação desejado (SMITH, 1989; PIMENTA, 2003). A zona de torrefação é atingida entre 185 °C e 240 °C, sendo ideal entre 210 °C e 230 °C, quando o aroma se forma completamente (MATIELLO, 1991).

Na produção de café solúvel, após o processo de torrefação, os grãos são moídos de forma grosseira e suficientemente uniforme, a fim de seguir para o processo de extração. Geralmente, uma moagem grosseira é necessária, porque uma moagem muito fina impede a passagem do extrato nas colunas de extração (SMITH, 1989).

Depois de torrado e moído, o café passa pelo processo de extração para a produção de café solúvel. As altas temperaturas durante a extração (175 °C) podem ocasionar a decomposição térmica de compostos do aroma e reações químicas como a degradação de polissacarídeos de elevada massa molecular, o que provoca alterações indesejáveis no aroma e sabor (VARNAM e SUTHERLAND, 1994).

Para minimizar os efeitos indesejáveis da temperatura, a extração usualmente é realizada em um conjunto de cerca de seis percoladores cilíndricos, operando em contra-corrente. As colunas de aço inox são carregadas com pó de café fresco, enquanto que o pó de café que já passou pela extração é descartado. A água (a aproximadamente 180 °C) é introduzida no percolador em que o pó já passou por várias

extrações e segue para os outros. Esse sistema otimiza a extração de sólidos solúveis sem comprometer demasiadamente a qualidade do extrato de café, porque a água mais quente passa pelo pó mais extraído e perde calor à medida que segue para os outros percoladores (SMITH, 1989).

No processo de extração, somente uma pequena parte do óleo essencial de café passa para o extrato. A recuperação desses óleos pode ser feita antes da extração, prensando-se mecanicamente os grãos de café e utilizando-se gases inertes ou vapor para recuperar esses voláteis (VARNAM e SUTHERLAND, 1994).

Esse tipo de recuperação de aroma é tratado na patente americana nº 3535118 (KROGER CO., 1970). Ela descreve um processo no qual café torrado e moído é introduzido em uma coluna e mantido a 40 °C. Um spray de água é lançado no café para facilitar o desprendimento de aromas. Em seguida, um gás inerte a 44 °C, normalmente nitrogênio, é introduzido na coluna pela parte inferior, passa através dela carregando os aromas e segue para um condensador operando a cerca de 5 °C, onde a água do gás é condensada. O gás desidratado é alimentado em um condensador criogênico, onde o aroma é recuperado na forma de pequenos cristais de gelo.

A concentração e a desidratação são as etapas seguintes à extração. Geralmente utiliza-se a concentração mediante evaporação térmica, mas há interesse crescente pela utilização de concentração por congelamento (crioconcentração). Um problema importante durante a evaporação é a perda de compostos voláteis do extrato com efeitos adversos sobre o aroma e o sabor. A recuperação dos voláteis pode ser feita por meio de condensação, instalando-se uma unidade para a recuperação dos aromas antes do evaporador principal (VARNAM e SUTHERLAND, 1994).

A patente americana nº 4606921 descreve um processo de recuperação de componentes aromáticos voláteis durante o umedecimento e a extração do café torrado e moído (antes da concentração). Os gases resultantes dessas etapas são utilizados como meio removedor e carreador para os voláteis. Esses gases são separados do extrato por meio de uma câmara de separação e conduzidos a, pelo menos, dois condensadores. No primeiro condensador a água é removida, enquanto que no último ocorrem a condensação (0 a 5 °C) e coleta dos voláteis, que podem ser adicionados ao extrato após concentração ou ao produto após a secagem (NESTEC S. A., 1986).

O extrato de café passa pelo processo de concentração antes da secagem, porque isso melhora a retenção de voláteis na secagem, reduz a carga do secador e aumenta a capacidade de produção. Além disso, a concentração produz partículas maiores de pó após a secagem. Isso evita a formação de finos em excesso, que podem se aderir às paredes da torre de atomização, sofrer carbonização e cair no produto, afetando negativamente sua qualidade. Quanto maior a quantidade de finos formada, mais o processo de secagem é interrompido para a limpeza do secador (SMITH, 1989).

A secagem do extrato é feita por atomização (em “*spray dryer*”) ou liofilização. Após a atomização o pó de café resultante passa pelo processo de aglomeração, que consiste em umedecer o pó com vapor ou com água e desidratá-lo novamente em um secador de leito fluidizado. Também é possível aglomerar o pó durante a atomização juntamente com o extrato que será atomizado. Na etapa de atomização são perdidos compostos voláteis do aroma de café (VARNAM e SUTHERLAND, 1994).

A liofilização foi desenvolvida em 1960 e é o melhor processo para a elaboração de café solúvel de qualidade, uma vez que a perda de voláteis é muito menor. Nesse processo o líquido é congelado e passa por uma granulação. Os grânulos sólidos são submetidos a condições de ultra-alto vácuo e calor moderado, o que promove a sublimação da água e resulta em um produto seco. No entanto, a liofilização é um processo de alto custo. Terminada a secagem o café solúvel é embalado (SMITH, 1989).

2.3.2 Transformações Durante a Torrefação do Café

Durante a torrefação do café ocorrem alterações tanto físicas quanto químicas no grão. Fisicamente ocorrem modificações na forma, cor e tamanho (PIMENTA, 2003). Quimicamente, ocorre a formação de componentes do aroma pela pirólise de compostos solúveis em água, como açúcares, aminoácidos e trigonelina. Não há alteração significativa da fração lipídica dos grãos, a qual protege os componentes do aroma de degradação à medida que a torrefação é realizada (DART e NURSTEN, 1989).

2.3.2.1 Reação de Maillard

A reação de Maillard (escurecimento não-enzimático) é um conjunto de reações químicas entre açúcares redutores, principalmente D-glicose e um aminoácido livre ou um grupo amino livre de um aminoácido que é parte de uma cadeia protéica (FENNEMA, 1997).

O grupamento aldeído do açúcar redutor reage reversivelmente com amina para produzir glicosilamina, no caso da D-glicose, por exemplo. A glicosilamina, por sua vez, sofre uma reação denominada rearranjo de Amadori resultando, no caso da D-glicose, num derivado de 1-amino-1-deoxi-D-frutose (Figura 2.3). A reação continua, especialmente em pH 5 ou menor, resultando em um intermediário que desidrata. Eventualmente um derivado de furano é formado. Se for originado de uma hexose forma-se o 5-hidroximetil-2-furaldeído (HMF). Sob condições menos ácidas (pH maior que 5), os compostos cíclicos reativos polimerizam rapidamente formando compostos de coloração escura, que são compostos insolúveis contendo nitrogênio (FENNEMA, 1997). Esses compostos escuros são responsáveis pela cor do café torrado.

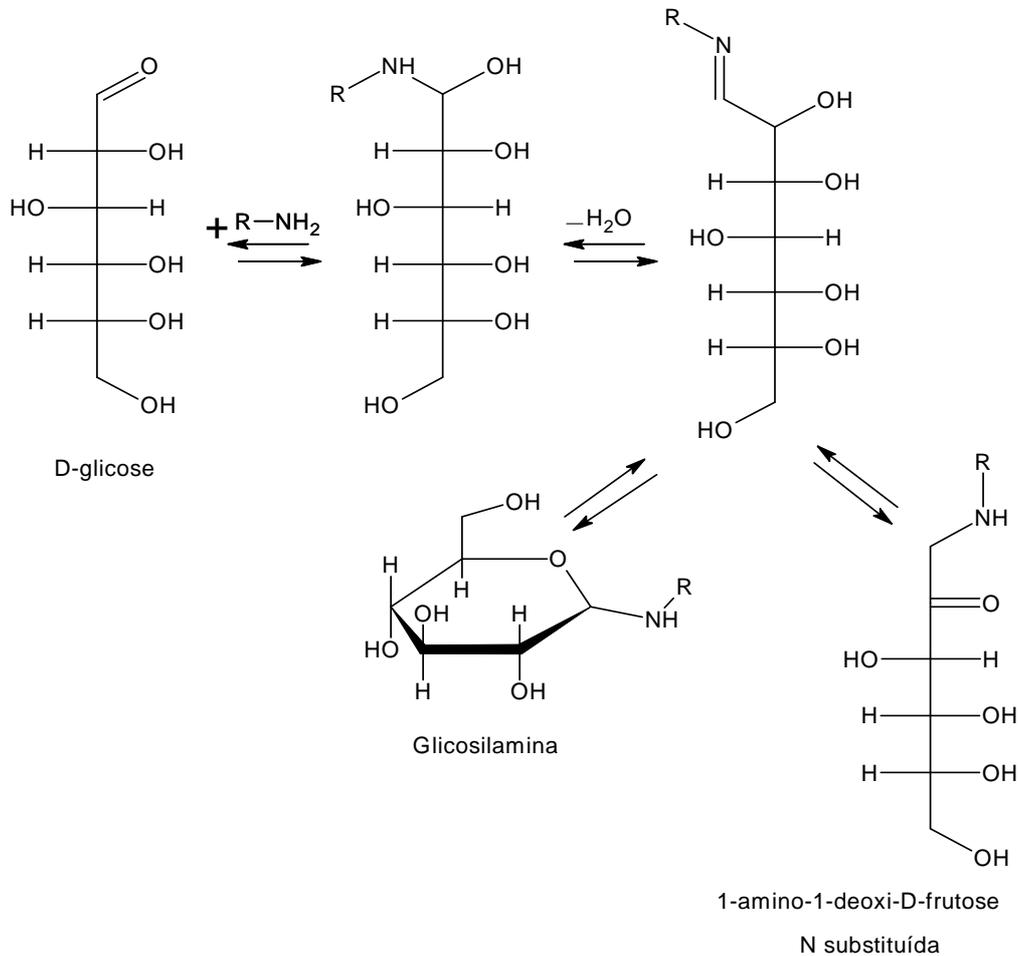


FIGURA 2.3 - PRODUTOS DA REAÇÃO DE D-GLICOSE COM GRUPAMENTO AMINA
 FONTE: FENNEMA (1997)

2.3.2.2 Degradação de Strecker e Formação de Aldeídos, Pirazinas e Ozaxóis

Na etapa final da fase intermediária da reação de Maillard ocorre a degradação de Strecker do aminoácido (Figura 2.4), na qual as α -dicarbonilas das deidrorredutonas (formadas em etapa anterior pela desidratação do açúcar em meio básico seguida de oxidação) reagem com um α -aminoácido formando uma base de Schiff. Essa base sofre descarboxilação com formação de CO_2 e uma base de Schiff com um carbono a menos, a qual sofre hidrólise com formação de um aldeído (com um carbono a menos)

e um derivado cetoamino, o qual por condensação e ciclização forma compostos pirazínicos ou oxazóis. Tanto os aldeídos formados quanto os compostos pirazínicos e oxazóis conferem sabor e aroma característicos ao café (FENNEMA, 1997; DART e NURSTEN, 1989).

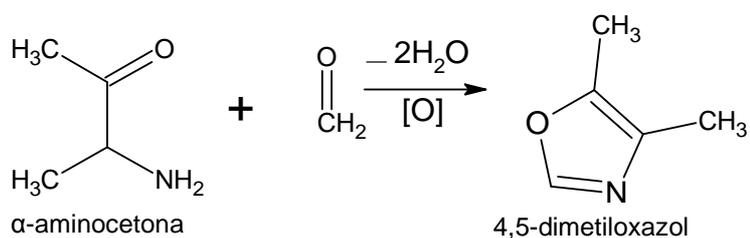
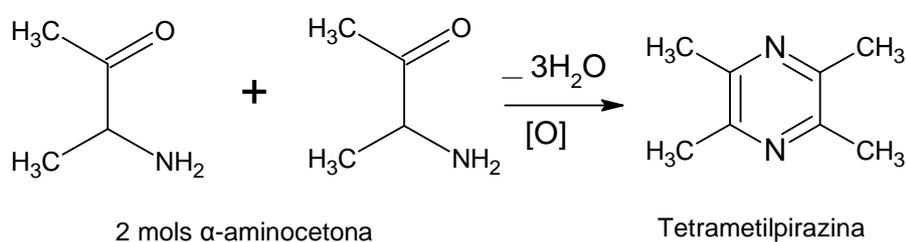
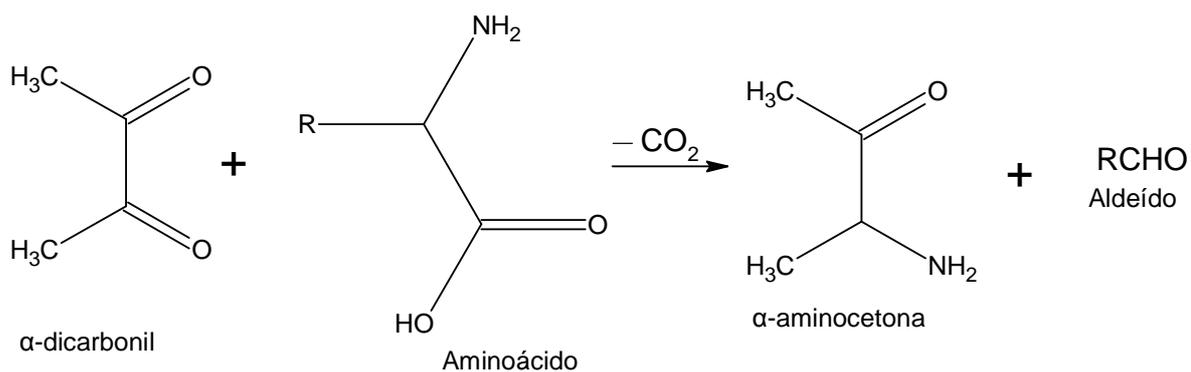
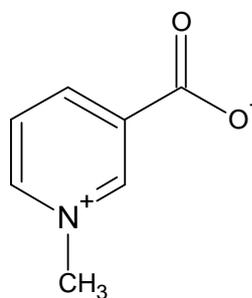


FIGURA 2.4 – DEGRADAÇÃO DE STRECKER E FORMAÇÃO DE ALDEÍDOS, PIRAZINAS E OXAZÓIS
 FONTE: DART e NURSTEN (1989)

2.3.2.3 Degradação de Trigonelina

A trigonelina (Figura 2.5) é um sal interno de 3-carboxi-1-metilpiridina presente no café verde (cerca de 1 %) e que se degrada facilmente durante a torrefação. A maioria dos voláteis formados em sua degradação é derivada da piridina, mas alguns apresentam anéis pirrólicos, indicando a formação de intermediários reativos e sua recombinação (DART e NURSTEN, 1989).



Trigonelina

FIGURA 2.5 – ESTRUTURA QUÍMICA DA TRIGONELINA
FONTE: FLAMENT (2002)

2.3.2.4 Degradação de Ácidos Fenólicos

Quanto maior o grau de torra, maior a quantidade de fenóis presentes no café. Os fenóis são formados a partir de ácidos fenólicos livres como ácido caféico, *p*-cumárico, ferúlico e sinápico. O café conilon possui maior teor de fenóis que o café arábica. Os produtos da degradação do ácido caféico são mostrados na Figura 2.6 (DART e NURSTEN, 1989).

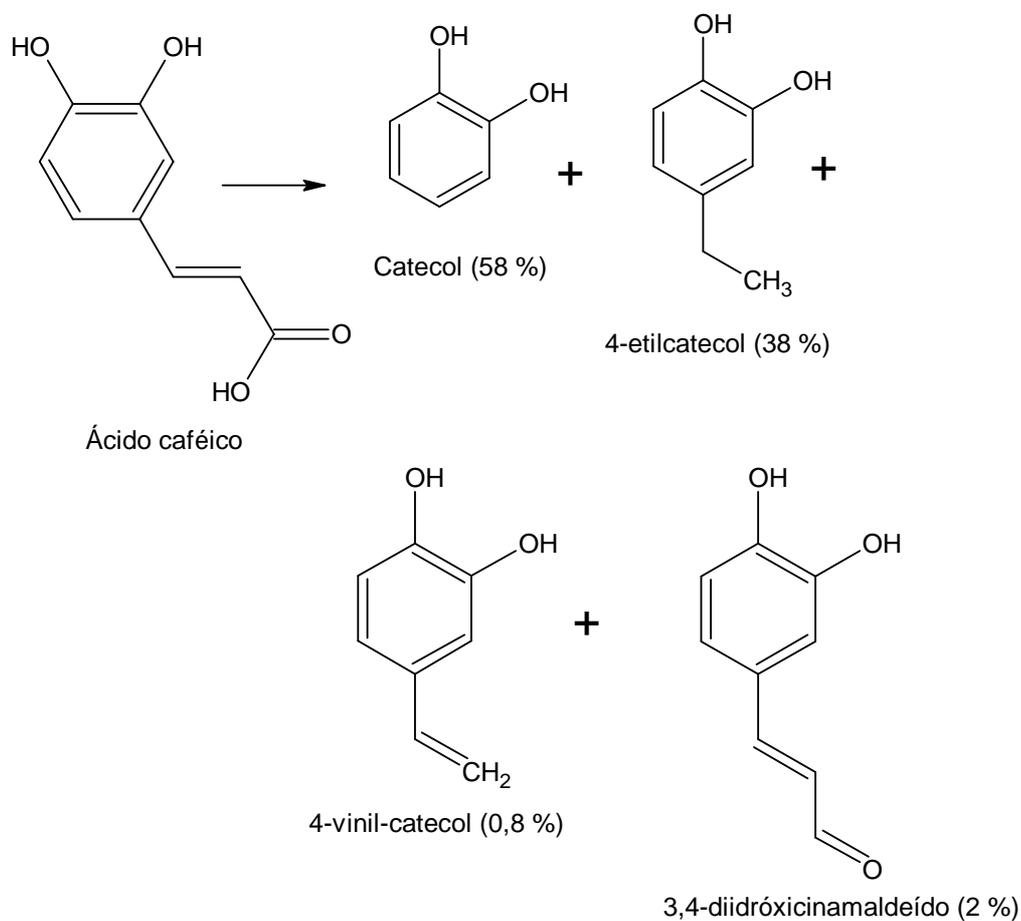


FIGURA 2.6 – DEGRADAÇÃO DE ÁCIDO CAFÉICO
 FONTE: DART E NURSTÉN (1989)

2.3.2.5 Formação e Degradação de Ácidos

Na torrefação, os carboidratos sofrem decomposição térmica com produção de ácidos carboxílicos e gás carbônico e os ácidos formados sofrem decomposição. Os principais ácidos encontrados no café torrado são o clorogênico, o acético e o cítrico. O ácido clorogênico está presente em cafés crus em teores de cerca de 7 %, sendo que até a metade desse teor pode ser destruído durante a torrefação. O ácido acético encontra-se em percentuais próximos de 0,4 % no café torrado (PIMENTA, 2003).

A decomposição de ácidos acarreta um alto pH (em torno de 6,0) em bebidas de café de torrações leves (cafés praticamente impalatáveis). As torrações médias têm um pH de 5,1 e as torrações escuras, de 5,3. Os cafés de torrações consideradas ótimas são obtidos logo no início da perda de voláteis (principalmente o ácido acético), resultando em cafés de bebidas pouco ácidas (PIMENTA, 2003).

2.3.2.6 Degradação de Açúcares

Os derivados de furanos são os principais produtos de decomposição dos monossacarídeos e açúcares de cadeia longa durante a torrefação. Durante a pirólise da glicose, ocorre enolização, desidratação e fissão, o que resulta na formação de HMF. Esse composto origina vinilfuranos, 2,4-pentadienal e furfural (DART e NURSTEN, 1989).

2.3.2.7 Alterações nas Proteínas

Durante a torrefação ocorre a hidrólise das ligações peptídicas das moléculas protéicas com liberação de carbonilas e aminas. O sulfeto de hidrogênio, proveniente de aminoácidos sulfurados, é liberado em grande quantidade e desprende-se facilmente do grão torrado (PIMENTA, 2003).

A hidrólise das proteínas também resulta em sulfato de metila, metilmercaptana e aminoácidos que reagem com carboidratos produzindo compostos de coloração escura. Além disso, são produzidas aminas que conferem odor de peixe e de amoníaco aos cafés excessivamente torrados. Outra contribuição relacionada às substâncias protéicas é que as partículas insolúveis de proteínas se ligam aos lipídeos formando partículas coloidais responsáveis pela turbidez do café coado (PIMENTA, 2003).

Os aminoácidos cisteína, cistina e metionina sofrem o processo de degradação durante a torrefação do café e interagem com açúcares redutores e intermediários da reação de Maillard com formação de uma ampla variedade de componentes voláteis contendo enxofre. A cisteína, por exemplo, resulta em tiazóis e tiofenos, além de H₂S (DART e NURSTEN, 1989).

2.4 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AROMA DO CAFÉ

Um atributo importante que define a aceitabilidade dos consumidores em relação aos produtos derivados do café é o aroma. Em termos fisiológicos, o aroma é a sensação que se percebe por meio das células receptoras olfativas (olfato) quando estimuladas por substâncias voláteis que passam pela boca. Assim, o aroma é percebido pelo olfato e pelo paladar (gosto) (CHAVES e SPROESSER, 1999).

O marco inicial para a pesquisa sistemática dos compostos do aroma do café foi o trabalho de Reichstein e Staudinger em 1926. Eles conduziram um brilhante estudo para a identificação de 30 novos componentes no café. Seus resultados foram documentados na forma de patentes. A patente britânica 246454 descreve o método de isolamento do princípio aromático do café torrado e a patente britânica 260960 descreve os componentes identificados e um novo método de produção de óleo de café artificial (FLAMENT, 2002).

Um grande avanço na identificação dos compostos voláteis do café ocorreu com a introdução da cromatografia em fase gasosa em 1956 e com a utilização de espectrometria de massas e ressonância magnética nuclear na década de 60 (FLAMENT, 2002).

A partir da década de 80, o interesse maior passou a ser a determinação do potencial odorífero dos componentes voláteis, o que conduziu à identificação daqueles que teriam maior impacto na constituição do aroma característico do café (DE MARIA *et al.*, 1999).

Na atualidade cerca de mil componentes já foram detectados e alguns especialistas da área sugerem que dezenas de componentes ainda poderão vir a ser identificados (DE MARIA *et al.*, 1999).

Compostos heterocíclicos como furanos, pirróis, tiofenos, pirazinas e piridinas estão presentes na fração volátil do café torrado (DE MARIA *et al.*, 1999). Estão presentes também compostos alifáticos, alicíclicos e aromáticos, dentre os quais se destacam fenóis, aldeídos, cetonas, alcoóis, éteres, hidrocarbonetos, ácidos orgânicos, anidridos, ésteres, lactonas, aminas e os compostos contendo átomos de enxofre, como sulfetos e dissulfetos (MOREIRA, 2000).

Os aldeídos são encontrados em grande quantidade no café torrado fresco, mas a volatilização e as reações de oxidação determinam sua rápida perda durante a estocagem. Quanto às características sensoriais o metanal, o etanal e o piruvaldeído apresentam aromas acres e pungentes, sendo indesejáveis em altas concentrações. Por outro lado, os aldeídos de cadeia longa normalmente apresentam um aroma agradável e suave de frutas e flores (DE MARIA *et al.*, 1999). O benzaldeído (Figura 2.7) apresenta aroma de amêndoas amargas e sua concentração aproximada no café torrado é de 2 mg kg^{-1} (DART e NURSTEN, 1989).

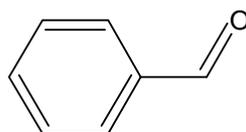


FIGURA 2.7 – ESTRUTURA QUÍMICA DO BENZALDEÍDO

Os ácidos carboxílicos estão presentes em grande quantidade na fração volátil do café torrado, sendo que 22 ácidos alifáticos saturados, 6 ácidos alifáticos insaturados, 9 ácidos hidróxi-alifáticos, 4 ácidos ceto-alifáticos e 6 ácidos alicíclicos já foram identificados (FLAMENT, 2002).

Os principais ácidos carboxílicos voláteis encontrados no café torrado são o ácido acético (3 g kg^{-1} de café torrado) (Figura 2.8), o ácido fórmico (1 g kg^{-1}) e o ácido propanóico ($0,1 \text{ g kg}^{-1}$) (DART e NURSTEN, 1989). O ácido acético e o ácido fórmico estão relacionados a um odor penetrante e irritante, sendo que o primeiro é mais comumente associado ao odor de vinagre (MOREIRA, 2000).

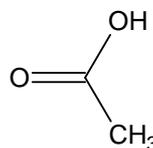


FIGURA 2.8 – ESTRUTURA QUÍMICA DO ÁCIDO ACÉTICO

Bassoli (2006) realizou um trabalho sobre o impacto aromático dos componentes voláteis do café solúvel, fazendo uma abordagem analítica e sensorial. Sete amostras de café solúvel foram submetidas a uma análise sensorial. O benzaldeído foi enquadrado em dois grupos olfatométricos: II (floral) e V (queimado, torrado, cereal), possuindo impacto positivo na qualidade em ambos os grupos. O ácido acético foi enquadrado no grupo olfatométrico X (químico, etérico, solvente) com qualidade negativa para a bebida. Segundo o autor, a percepção final do aroma parece ser influenciada por um conjunto de fatores que incluem a presença do composto, a concentração em que cada componente está presente, o efeito da resposta sensorial para cada componente e a interação dos vários compostos na constituição do *bouquet* do café. Por isso, é possível que um mesmo composto apresente características sensoriais tanto positivas quanto negativas e seu efeito quando sozinho pode ser muito diferente quando misturado a outros componentes.

2.5 ADSORÇÃO

2.5.1 Breve Histórico da Adsorção

As primeiras observações quantitativas associadas à adsorção foram feitas por Scheele em 1773 e Fontana em 1777. Eles realizaram experimentos de adsorção de gases em carvão e argila. A aplicação moderna da adsorção está relacionada com as observações de Lowitz's, que utilizou carvão vegetal para remover corantes de soluções de ácido tartárico, os quais eram provenientes de impurezas orgânicas.

Estudos sistemáticos do processo de adsorção começaram em 1814 com Saussure, que descobriu o caráter exotérmico do processo de adsorção. O termo adsorção foi introduzido na literatura por Kayser em 1881 como sugerido por du Bois-Reymond. A aplicação prática da adsorção é baseada principalmente na seletividade em adsorver um componente individual de uma mistura. A seletividade da adsorção foi descoberta por Tswett em 1903 (DABROWSKI, 2001).

Em 1901 von Ostreyko estabeleceu as bases para o desenvolvimento comercial de carvão ativado por meio de processos que envolvem a incorporação de cloretos metálicos ao material carbonáceo antes de sua carbonização e a oxidação branda de materiais parcialmente queimados a dióxido de carbono ou fumaça a temperaturas elevadas. A utilização da adsorção para propósitos industriais começou no fim do século XVIII. Em 1794 o carvão vegetal foi utilizado na indústria açucareira da Inglaterra como agente clarificante de xarope de açúcar. O uso de gases tóxicos durante a I Guerra Mundial fez surgir a necessidade de proteger o trato respiratório humano contra tais gases lançados intencionalmente no ar. Zelinsky, da Universidade de Moscou, foi o primeiro a sugerir o uso de carvão ativado em máscaras de proteção contra gases. Pesquisas conduzidas durante a I Guerra Mundial levaram ao desenvolvimento de novas tecnologias para a obtenção de carvões ativados granulares (DABROWSKI, 2001).

2.5.2 Fenômeno de Adsorção

A adsorção refere-se ao acúmulo de uma substância em uma interface (BUTT *et al.*, 2006). Considerando o sistema sólido-líquido e sólido-gás, a adsorção constitui-se em um processo de separação em que componentes de uma fase fluida são transferidos para a superfície de um sólido adsorvente (MCCABE *et al.*, 1993).

O adsorvato é a substância no estado adsorvido, enquanto que a substância a ser adsorvida (aquela que ainda não está em contato com a superfície) é chamada de

adsorvato. O material sobre o qual a adsorção ocorre é chamado de adsorvente (Figura 2.9) (BUTT *et al.*, 2006).

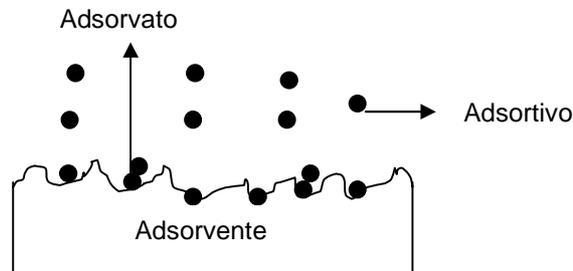


FIGURA 2.9 – DEFINIÇÃO DE ADSORVENTE, ADSORTIVO E ADSORVATO
 FONTE: BUTT *et al.* (2006)

A penetração das moléculas de adsorvato no interior de uma fase sólida é chamada absorção. O termo sorção, juntamente com os termos sorvente, sorvato e sortivo são utilizados para denotar tanto a adsorção quanto a absorção, quando ambos os fenômenos acontecem simultaneamente ou não podem ser distinguidos (IUPAC, 1985).

Normalmente, o processo de adsorção é conduzido em colunas recheadas com adsorvente. Neste caso, o fluido passa continuamente através da coluna até que o sólido adsorvente atinja uma condição próxima da saturação. A corrente é, então, conduzida para uma segunda coluna para que a primeira seja regenerada e o processo tenha continuidade (MCCABE *et al.*, 1993).

A adsorção pode ser física ou química. Na maioria dos processos de separação por adsorção ocorre adsorção física (RUTHVEN, 1984).

A adsorção física envolve forças intermoleculares fracas, que inclui as forças de van der Waals (dispersão-repulsão) e interações eletrostáticas incluindo polarização, dipolo e interação quadrupolo. As forças de van der Waals sempre estão presentes, enquanto que as interações eletrostáticas são significativas somente no caso de adsorventes como as zeólitas, que possuem uma estrutura iônica. Na adsorção química há a formação de ligações químicas entre a superfície do adsorvente e o composto adsorvido. As características gerais que diferenciam a adsorção física da química estão apresentadas na Tabela 2.1 (RUTHVEN, 1984).

TABELA 2.1 - DIFERENÇAS ENTRE ADSORÇÃO FÍSICA E QUÍMICA

Adsorção física	Adsorção química
Baixo calor de adsorção (2 ou 3 vezes menor que o calor latente de vaporização)	Alto calor de adsorção (2 ou 3 vezes maior que o calor latente de vaporização)
Não específica	Altamente específica
Monocamada ou multicamada	Somente monocamada
Nenhuma dissociação das espécies adsorvidas	Pode envolver dissociação
Significante somente a temperaturas relativamente baixas	Possível em uma ampla faixa de temperatura
Rápida, não ativada, reversível	Ativada; pode ser lenta e irreversível
Sem transferência de elétrons. Polarização do adsorvato pode ocorrer	Transferência de elétrons com formação de ligações entre adsorvato e adsorvente

FONTE: RUTHVEN (1984)

Existem muitos casos intermediários, não sendo sempre possível categorizar um sistema particular quanto ao tipo de adsorção (RUTHVEN, 1984).

A seletividade é uma característica importante do processo de adsorção. É uma propriedade que determina se o composto de interesse será adsorvido em maior ou menor quantidade.

Tanto diferenças na cinética da adsorção quanto no equilíbrio podem determinar a seletividade. Todavia, na maioria dos processos adsorptivos a seletividade é dependente do equilíbrio (RUTHVEN, 1984).

Segundo Ruthven (1984), o fator de separação ou fator de seletividade do processo de adsorção pode ser definido de maneira análoga à volatilidade relativa, conforme equação 2.1:

$$\alpha_{AB} = \frac{X_A/X_B}{Y_A/Y_B} \quad (2.1)$$

onde X_A e Y_A são, respectivamente, as frações molares do componente A na fase adsorvida e na fase fluida no equilíbrio e X_B e Y_B são, respectivamente, as frações molares do componente B na fase adsorvida e na fase fluida no equilíbrio.

O fator de seletividade geralmente varia com a temperatura e com a composição do sistema em estudo, sendo necessário determinar as condições adequadas para maximizá-lo.

2.5.3 Fatores que Influenciam a Adsorção

Segundo Moreno - Castilla (2004) os fatores que influenciam o processo de adsorção de moléculas orgânicas presentes em solução aquosa em carvão são os seguintes:

1. Características do adsorvente;
2. Características do adsorvato;
3. Características químicas da solução e temperatura em que ocorre a adsorção.

2.5.3.1 Características do Adsorvente

As características do carvão que influenciam o processo de adsorção são área superficial, porosidade, características químicas de superfície (grupos funcionais) e

conteúdo de matéria mineral (HAGHSERESHT *et al.*, 2002; MORENO-CASTILLA, 2004; LÁSZLÓ *et al.*, 2006).

Moreno-Castilla (2004) avaliou a adsorção de moléculas orgânicas de soluções aquosas em carvão. Foi observado que a superfície química do carvão e as características químicas da substância a ser adsorvida influenciam fortemente as interações eletrostáticas e não eletrostáticas e podem ser consideradas como o principal fator no mecanismo de adsorção em soluções aquosas diluídas. Grupos funcionais presentes no adsorvente ou na fase a ser adsorvida afetam profundamente as interações de dispersão. Quando o carvão apresenta grupos funcionais que aumentam as ligações de hidrogênio com a água, pode haver redução efetiva da adsorção das moléculas a serem adsorvidas. Assim, é importante analisar as características químicas da substância que se deseja adsorver e do adsorvente para determinar a escolha do melhor adsorvente.

Quando um carvão ativado é imerso numa solução aquosa, aparece uma carga de superfície proveniente da dissociação dos grupos de superfície ou da adsorção de íons da solução. Essa carga depende do pH da solução e das características superficiais do carvão. A dissociação de complexos oxigenados de caráter ácido, como grupos carboxílicos e fenólicos, resulta em uma carga negativa (meio alcalino). O aparecimento de cargas positivas (meio ácido) pode ser o resultado de complexos oxigenados de superfície com caráter básico, como pironas ou cromenos, ou da presença de regiões eletrondensas dentro das camadas dos grafenos (MORENO-CASTILLA, 2004).

O conteúdo de matéria mineral do carvão ativado varia de 1 a 12 %. Consiste, principalmente, de sílica, alumina, ferro, metais alcalinos e metais alcalinos terrosos. Sua função inclui promover o aumento da hidrofiliabilidade e promover efeito catalítico durante ativação e regeneração (SUZUKI, 1990). Assim, as cinzas podem favorecer a adsorção de água em detrimento da adsorção do componente de interesse (MORENO-CASTILLA, 2004).

2.5.3.2 Características do Adsorvato

As principais características do adsorvato que influenciam a adsorção são massa molar, solubilidade, pK_a e natureza do grupo substituinte, no caso de ser um composto aromático.

A capacidade adsortiva depende do tamanho da molécula a ser adsorvida, porque isso define seu acesso aos poros do carvão (microporos, mesoporos ou macroporos) e a solubilidade determina as interações hidrofóbicas.

No caso de um eletrólito o pK_a controla a dissociação do adsorvato. Os grupos substituintes presentes no adsorvato e nas camadas dos grafenos do carvão podem doar ou receber elétrons, o que afeta as interações de dispersão entre adsorvato e adsorvente (MORENO-CASTILLA, 2004).

2.5.3.3 Características Químicas da Solução e Temperatura de adsorção

Para o caso de adsorção de eletrólitos e polieletrólitos o pH e a força iônica da solução são os fatores que influenciam o processo de adsorção. O pH da solução determina a carga superficial do carvão e a dissociação ou protonação do eletrólito, controlando, assim, as interações eletrostáticas entre adsorvente-adsorvato e adsorvato-adsorvato (MORENO-CASTILLA, 2004).

Quando a adsorção de compostos orgânicos envolve interações não-eletrostáticas, como forças de van der Waals, interações hidrofóbicas e ligações de hidrogênio a área do adsorvente ocupada pelo adsorvato depende da porosidade do adsorvente e do tamanho da molécula do adsorvato (MORENO-CASTILLA, 2004).

Com relação ao efeito da temperatura é esperado que a quantidade do componente de interesse adsorvido diminua com o aumento da temperatura, uma vez que a adsorção é um processo espontâneo (MORENO-CASTILLA, 2004). No entanto, isso pode não acontecer em alguns casos. Lataye *et al.* (2008) estudaram a adsorção

de piridina em carvão ativado granular e os cálculos termodinâmicos indicaram que o processo de adsorção é endotérmico, ou seja, a remoção de piridina aumenta com o aumento da temperatura.

Além do pH, da força iônica e da temperatura, há a influência da concentração do adsorvato, da presença de solutos competitivos e da polaridade do solvente (RADOVIC, 1997).

2.5.4 Adsorventes

Adsorventes são partículas sólidas porosas utilizadas no processo de adsorção. Para processos práticos de separação, com uma alta capacidade adsorptiva, é necessário escolher um adsorvente que possua poros de diâmetro variando entre poucos Ângstrons a poucas dezenas de Ângstrons (RUTHVEN, 1984).

Existem vários tipos de adsorventes, dentre os quais podem ser citados os adsorventes microporosos tradicionais como sílica gel, alumina ativada e carvão ativado e os aluminossilicatos cristalinos (zeólitas) (RUTHVEN, 1984).

Nos adsorventes microporosos tradicionais há uma distribuição do tamanho dos poros, sendo que a média do diâmetro dos microporos e distribuição dos valores dos diâmetros ao redor da média são controladas pelo processo de produção. Já nas zeólitas, o tamanho dos microporos é controlado pela estrutura do cristal e não há uma distribuição do tamanho dos poros. Isso resulta em diferenças significativas nas propriedades adsorptivas das zeólitas em relação a outros adsorventes (RUTHVEN, 1984).

No contexto da fisiossorção, os poros de materiais adsorventes são classificados da seguinte forma pela IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) (1985):

1. Poros com diâmetros maiores que 50 nm (500 Å) são chamados de macroporos;
2. Poros com diâmetros entre 2 nm (20 Å) e 50 nm (500 Å) são chamados de mesoporos e
3. Poros com diâmetros menores que 2 nm (20 Å) são chamados de microporos.

2.5.4.1 Carvão Ativado

O carvão ativado provém da pirólise e carbonização de materiais carbonáceos, como antracito, lignita, madeira, cascas e caroços de frutos, petróleo e polímeros sintéticos. Durante a pirólise a fração volátil e substâncias de baixa massa molecular são removidas. O material resultante pode ser submetido à ativação física ou química. (SUZUKI, 1990).

Na ativação física o material é ativado com vapor d'água a menos de 800 °C ou dióxido de carbono a temperaturas elevadas (700 °C- 1100 °C), resultando na formação de microporos (RUTHVEN, 1984).

A ativação química é um procedimento em que vários agentes químicos podem ser utilizados, como $ZnCl_2$, H_3PO_4 , KOH , K_2CO_3 , $NaOH$, H_2SO_4 etc. Os agentes químicos auxiliam no desenvolvimento de porosidade por meio de desidratação e degradação. O carvão misturado com o reagente é aquecido a uma temperatura máxima de 750 °C. Esta temperatura, menor que a utilizada na ativação física, é compensada pelo efeito das interações entre o reagente e a cadeia carbônica. As vantagens da ativação química incluem maior rendimento, menores custos energéticos devidos às menores temperaturas de ativação, menor tempo de ativação e, de forma geral, maior desenvolvimento de porosidade. Os custos dos agentes químicos e a necessidade de uma etapa de lavagem do carvão para remover o reagente são desvantagens da ativação química (DIAS *et al.*, 2007).

A estrutura do carvão ativado consiste de microcristais elementares de grafite, que se aglomeram numa orientação aleatória. Os espaços entre os cristais formam os microporos. A distribuição dos poros e seu volume total dependem das condições da

pirólise e dos procedimentos de ativação (RUTHVEN, 1984). A maior parte da adsorção ocorre nos microporos, nos quais a distância entre dois planos vizinhos de grafite é maior que 0,376 nm (SUZUKI, 1990).

Os carvões ativados comerciais estão disponíveis na forma de pó (PAC, do Inglês "*Powdered Activated Carbons*") e na forma granular (GAC, do Inglês "*Granular Activated Carbons*") ou peletizada (SUZUKI, 1990).

O carvão ativado em pó, na maioria dos casos, é produzido a partir do pó de serra. O diâmetro médio de suas partículas varia de 15 a 25 µm. É muito utilizado no processo de clarificação na indústria alimentícia, como, por exemplo, na produção de açúcar, óleo, glutamato monossódico e vinho (SUZUKI, 1990).

O carvão ativado granular apresenta-se na forma de grânulos ou na forma peletizada. Os péletes são preparados pela granulação de carvão pulverizado, utilizando, para isso, agentes ligantes como alcatrão. A ativação de gotas esféricas de betume também resulta na produção de GAC (SUZUKI, 1990).

A superfície do carvão ativado é essencialmente apolar. Assim, esse tipo de adsorvente tende a ser hidrofóbico e organofílico. É utilizado na adsorção de compostos orgânicos na clarificação de açúcar, purificação de água, sistemas de recuperação de solventes e sistemas de purificação de ar (RUTHVEN, 1984).

Complexos oxigenados presentes na superfície do carvão ativado conferem uma natureza polar (hidrofilicidade e acidez). Esses óxidos provêm do material de origem ou da adsorção química do ar (oxidação) durante a ativação ou durante a estocagem após ativação. Existem, principalmente, sob a forma de quatro diferentes óxidos ácidos de superfície: grupos carboxílicos fortes, grupos carboxílicos fracos (grupos lactonas combinados com grupos carbonilas vizinhos), grupos fenólicos e grupos carbonílicos (SUZUKI, 1990).

Carvões de caráter básico (éter cíclico na superfície) são formados quando a ativação é conduzida a altas temperaturas (SUZUKI, 1990).

2.5.5 Classificação das Isotermas de Adsorção

A isoterma de adsorção é a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes a uma dada temperatura. Para líquidos, a concentração usualmente é expressa em unidade de massa, como em parte por milhão (ppm). A concentração do adsorvato no sólido é expressa como massa de adsorvato por unidade de massa de adsorvente (MCCABE *et al.*, 1993).

De acordo com as recomendações da IUPAC (1985) a maioria das isotermas de adsorção física de gases pode ser agrupada dentro de seis tipos, conforme Figura 2.10.

Quando a cobertura superficial é suficientemente pequena a isoterma é reduzida para a forma linear, que equivale à região da Lei de Henry. O Tipo I é côncavo em relação ao eixo da pressão relativa e tende a um valor constante quando a pressão relativa tende a 1. É o tipo mais comumente encontrado. Sólidos microporosos com área superficial relativamente pequena apresentam esse tipo de isoterma.

Sólidos não-porosos ou macroporosos apresentam a isoterma do Tipo II, na qual ocorre adsorção monocamada e multicamada. O ponto B indica o estágio em que a monocamada está completa e a adsorção multicamada inicia-se.

A isoterma do Tipo III é convexa em relação ao eixo da pressão relativa e não é comum. Trata-se de uma isoterma não-favorável.

Na isoterma do Tipo IV observa-se histerese, que é o fenômeno no qual as curvas de adsorção e dessorção não coincidem. Esse fenômeno está associado à condensação capilar nos mesoporos, em que há a formação de um menisco côncavo. Muitos adsorventes industriais mesoporosos apresentam esse tipo de isoterma.

A isoterma Tipo V é incomum e está relacionada à isoterma Tipo III, pois as interações entre adsorvato e adsorvente são fracas.

A isoterma do Tipo VI apresenta uma configuração em degraus, em que cada degrau é uma camada adsorvida. Esse tipo de isoterma ocorre em superfícies uniformes não-porosas.

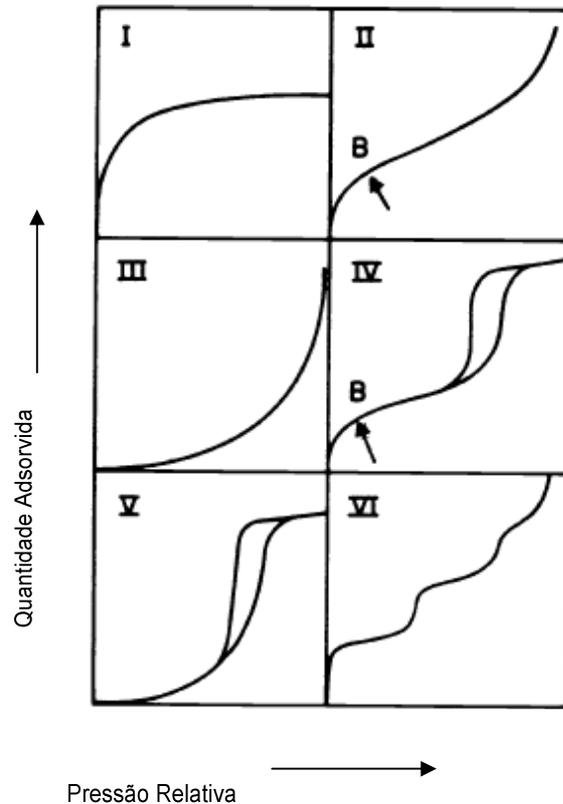


FIGURA 2.10 – TIPOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO SEGUNDO A CLASSIFICAÇÃO DA IUPAC
 FONTE: IUPAC (1985)

Giles *et al.* propuseram, em 1960, um sistema de classificação de isotermas para adsorção em soluções (Figura 2.11).

A isoterma S é caracterizada por uma inclinação inicial que aumenta com a concentração do soluto em solução, o que sugere que a afinidade relativa entre o adsorvente e o soluto a baixas concentrações é menor que a afinidade entre adsorvente e solvente. A isoterma L (Langmuir) é caracterizada por uma inclinação que não aumenta com a concentração do soluto em solução, o que indica a alta afinidade relativa do adsorvente pelo soluto a baixas concentrações e a diminuição da superfície livre do adsorvente. A isoterma H (*high affinity*) apresenta uma inclinação inicial muito grande seguida por uma região quase horizontal, o que indica alta afinidade do adsorvente pelo soluto. A isoterma tipo C (partição constante) exibe uma inclinação inicial que permanece constante. O tipo C ocorre em sistema em que o soluto é adsorvido mais rapidamente que o solvente (GILES *et al.*, 1960, YARON, 1996).

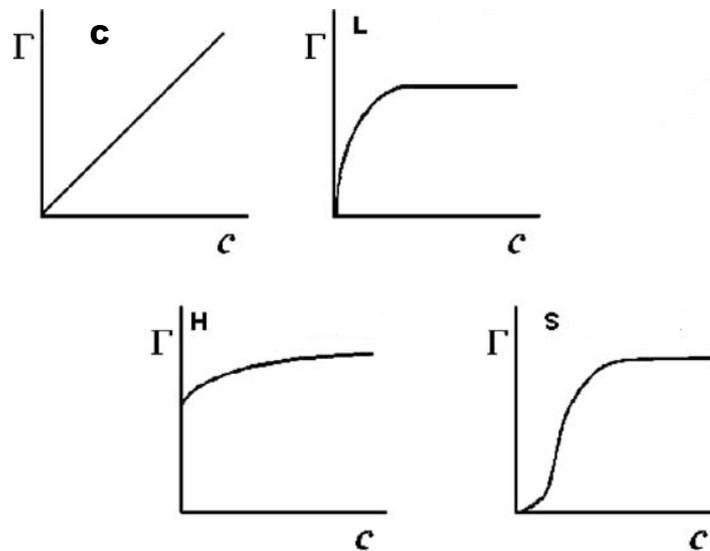


FIGURA 2.11 – CLASSIFICAÇÃO DAS ISOTERMAS (C, L, H, S) SEGUNDO GILES *et al.* (1960). C REPRESENTA A CONCENTRAÇÃO DE SOLUTO EM SOLUÇÃO E Γ REPRESENTA A QUANTIDADE ADSORVIDA POR QUANTIDADE DE ADSORVENTE
 FONTE: MORENO-CASTILLA (2004)

2.5.6 Modelos de Isothermas de Adsorção

Os modelos de isothermas de Langmuir e de Freundlich têm sido utilizados para ajustar dados de sistemas monocomponentes. Para sistemas binários podem ser utilizados modelos como a equação de Langmuir estendida, a equação de Langmuir estendida modificada, a isoterma de Freundlich estendida com 5 parâmetros, a equação Sheindorf-Rebuhn-Sheintuch (SRS), a isoterma de Freundlich – Langmuir, o modelo do Fator de Interação e o modelo P-fator.

2.5.6.1 Isoterma de Langmuir

O modelo teórico de isoterma mais simples para a adsorção em monocamada é a isoterma de Langmuir (LANGMUIR, 1918). Tal modelo foi desenvolvido para representar a adsorção química em diferentes sítios de adsorção. Esse modelo leva os seguintes pontos em consideração (RUTHVEN, 1984):

- As moléculas são adsorvidas por um número finito de sítios bem definidos;
- Cada sítio pode adsorver apenas uma molécula;
- Todos os sítios são energeticamente equivalentes e
- Não há interações entre as moléculas adsorvidas em sítios vizinhos.

A isoterma de Langmuir, aplicada à adsorção de líquidos, tem a forma geral apresentada na equação 2.2:

$$q_{eq} = \frac{q_{max} K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (2.2)$$

sendo C_{eq} (mg L^{-1}) a concentração da solução no equilíbrio e q_{eq} (mg g^{-1}) a quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa de adsorvente. Os parâmetros K_L (L mg^{-1}) e q_{max} (mg g^{-1}) dependem do material adsorvente e podem ser usados para comparar o desempenho da adsorção. O parâmetro q_{max} (limite de saturação) está relacionado com a capacidade máxima de adsorção e K_L (constante de Langmuir) com as forças de interação entre adsorvato e adsorvente.

As características da isoterma de Langmuir podem ser expressas em termos do parâmetro de equilíbrio ou fator de separação R_L , que é uma constante adimensional definida conforme equação 2.3 (MAGDYA e DAIFULLAH, 1998).

$$R_L = 1/(1 + K_L.C_m) \quad (2.3)$$

onde C_m é a maior concentração inicial do analito em solução e K_L é a constante relacionada à energia de adsorção (constante de Langmuir).

Os valores de R_L indicam a natureza da isoterma. Se $R_L > 1$ a adsorção não é favorável; se $R_L = 1$ a adsorção é linear; se $0 < R_L < 1$ a adsorção é favorável e se $R_L = 0$ a adsorção é irreversível (MAGDYA e DAIFULLAH, 1998).

Além do fator de separação, outro parâmetro que fornece informações quanto ao processo adsorptivo é a relação entre as constantes de Langmuir de um componente 1 em relação a um componente 2, chamado afinidade de adsorção. Para o cálculo da afinidade de adsorção a maior constante de equilíbrio deve ser dividida pela menor. Esse parâmetro mede o quanto o adsorvente tem mais afinidade por um dos adsorvatos (MACHIDA *et al.*, 2005).

2.5.6.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é uma expressão empírica. É possível observar na equação dessa isoterma (equação 2.4) que não há limite para a capacidade de adsorção, pois a quantidade adsorvida tende a infinito quando a concentração da solução aumenta (SUZUKI, 1990). Para isotermas fortemente favoráveis, a equação de Freundlich geralmente apresenta um bom ajuste, particularmente para a adsorção de líquidos (MCCABE *et al.* 1993).

$$q_{eq} = K_F C_{eq}^{1/n} \quad (2.4)$$

onde K_F ($(\text{mg g}^{-1}) (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$) e n são constantes empíricas.

A constante K_F está relacionada com a capacidade de adsorção do sólido e $1/n$ indica a intensidade de adsorção (ERBIL, 2006). A adsorção é favorável quando $1 < n < 10$. Assim, se o valor de $1/n$ é menor que 1 o processo de adsorção é favorável (BULUT e AYDIN, 2006).

2.5.6.3 Modelo de Langmuir Estendido (LE)

Markhan e Benton (1931) desenvolveram um modelo, para sistemas multicomponentes, baseado na isoterma de Langmuir, conforme equação 2.5.

$$q_{eq,i} = \frac{K_{L,i} \cdot q_{max,i} \cdot C_{eq,i}}{1 + \sum_{j=1}^n K_{L,j} \cdot C_{eq,j}} \quad (2.5)$$

Para sistemas binários obtêm-se as equações 2.6 e 2.7 a partir da equação 2.5.

$$q_{eq,1} = \frac{K_{L,1} \cdot q_{max,1} \cdot C_{eq,1}}{1 + K_{L,1} \cdot C_{eq,1} + K_{L,2} \cdot C_{eq,2}} \quad (2.6)$$

$$q_{eq,2} = \frac{K_{L,2} \cdot q_{max,2} \cdot C_{eq,2}}{1 + K_{L,1} \cdot C_{eq,1} + K_{L,2} \cdot C_{eq,2}} \quad (2.7)$$

onde $q_{eq,i}$ (mg g^{-1}) é a quantidade adsorvida por unidade de massa de adsorvente para o componente i na concentração de equilíbrio ($C_{eq,i}$ (mg L^{-1})). $K_{L,i}$ e $q_{max,i}$ são os parâmetros da isoterma de Langmuir obtidos para o sistema com apenas um componente.

Este modelo é baseado na adsorção sem competição (CHOY, *et al.*, 2000). É adequado para sistemas em que os dados de adsorção dos componentes individuais ajustam-se satisfatoriamente à isoterma de Langmuir e em que $q_{max,1}$ aproxima-se de $q_{max,2}$. Quando os componentes apresentam moléculas com tamanhos muito diferentes $q_{max,1}$ não se aproxima de $q_{max,2}$, o que pode fazer com que os dados não apresentem bom ajuste ao modelo de Langmuir estendido (VALDERRAMA *et al.*, 2009; RUTHVEN, 1984).

2.5.6.4 Modelo de Langmuir Estendido Modificado (LEM)

Jain e Snoeyink (1973) propuseram uma modificação no Modelo de Langmuir Estendido, com a finalidade de considerar a competição no processo adsorptivo para sistemas binários (equações 2.8 e 2.9). Essa modificação considera que quando as capacidades máximas de adsorção para cada componente não são iguais, a adsorção sem competitividade ocorre em alguns sítios de adsorção. Além disso, os sítios não-competitivos são proporcionais à diferença entre as capacidades máximas ($q_{max,1} - q_{max,2}$) quando $q_{max,1} > q_{max,2}$.

$$q_{eq,1} = \frac{K_{L,1} \cdot (q_{max,1} - q_{max,2}) \cdot C_{eq,1}}{1 + K_{L,1} \cdot C_{eq,1}} + \frac{K_{L,1} \cdot q_{max,2} \cdot C_{eq,1}}{1 + K_{L,1} \cdot C_{eq,1} + K_{L,2} \cdot C_{eq,2}} \quad (2.8)$$

$$q_{eq,2} = \frac{K_{L,2} \cdot q_{max,2} \cdot C_{eq,2}}{1 + K_{L,1} \cdot C_{eq,1} + K_{L,2} \cdot C_{eq,2}} \quad (2.9)$$

O primeiro termo da equação 2.8 refere-se à quantidade adsorvida do componente 1 sem competição com o componente 2, que é proporcional a ($q_{max,1} - q_{max,2}$), enquanto que o segundo termo refere-se à quantidade adsorvida do componente 1, proporcional a $q_{max,2}$, em competição com o componente 2.

2.5.6.5 Isoterma de Freundlich Estendida com Cinco Parâmetros (FE5P)

Este modelo é uma extensão empírica da isoterma de Freundlich que combina os parâmetros da isoterma do sistema monocomponente com constantes correlativas derivadas dos dados do sistema multicomponente. Para sistemas binários sua forma é expressa conforme equações 2.10 e 2.11 (NOUROUZI *et al.*, 2009).

$$q_{eq,1} = \frac{K_{F,1} \cdot C_{eq,1}^{1/n_1 + b_{11}}}{C_{eq,1}^{b_{11}} + a_{12} \cdot C_{eq,2}^{b_{12}}} \quad (2.10)$$

$$q_{eq,2} = \frac{K_{F,2} \cdot C_{eq,2}^{1/n_2 + b_{22}}}{C_{eq,2}^{b_{22}} + a_{21} \cdot C_{eq,1}^{b_{21}}} \quad (2.11)$$

onde $K_{F,1}$, $K_{F,2}$, n_1 e n_2 são os parâmetros obtidos a partir da isoterma de Freundlich para os sistemas monocomponentes e os parâmetros b_{11} , a_{12} , b_{12} , b_{22} , a_{21} e b_{21} são obtidos por regressão não-linear ajustando-se os dados do sistema multicomponente às equações 2.10 e 2.11.

Baseia-se na consideração de que há uma distribuição exponencial das energias de adsorção disponíveis para cada componente (VALDERRAMA *et al.*, 2009).

2.5.6.6 A Equação Sheindorf-Rebuhn-Sheintuch (SRS)

Este modelo foi proposto por Sheindorf *et al.* (1982), que introduziram uma modificação na isoterma de Freundlich para representar os dados experimentais de adsorção em sistemas multicomponentes. Considera que cada componente de forma individual ajusta-se à isoterma de Freundlich e que existe uma distribuição exponencial das energias de adsorção disponíveis para cada componente.

As equações SRS para os componentes 1 e 2 são escritas conforme equações 2.12 e 2.13.

$$q_{eq,1} = K_{F,1} \cdot C_{eq,1} \cdot (C_{eq,1} + \beta_{12} \cdot C_{eq,2})^{(1/n_1)-1} \quad (2.12)$$

$$q_{eq,2} = K_{F,2} \cdot C_{eq,2} \cdot (C_{eq,2} + \beta_{21} \cdot C_{eq,1})^{(1/n_2)-1} \quad (2.13)$$

onde $K_{F,1}$, $K_{F,2}$, n_1 e n_2 são os parâmetros obtidos a partir da isoterma de Freundlich para os sistemas monocomponentes e os parâmetros β_{12} e β_{21} são os coeficientes de competição entre os componentes obtidos por regressão não-linear ajustando-se os dados do sistema multicomponente às equações 2.12 e 2.13.

O valor dos parâmetros β_{12} e β_{21} aumenta na medida em que o efeito da competição é mais expressivo entre os componentes na mistura. Quando não há competição, os valores de β_{12} e β_{21} aproximam-se de 0.

2.5.6.7 Isoterma de Freundlich-Langmuir (F-L)

Devido às limitações da isoterma de Langmuir estendida em prever o equilíbrio de misturas, uma modificação proposta para ela foi a introdução de parâmetros da isoterma de Freundlich obtidas a partir de sistemas monocomponentes (n_1 e n_2). Para sistemas binários têm-se as equações 2.14 e 2.15 (RUTHVEN, 1984).

$$q_{eq,1} = \frac{K_{L,1} \cdot q_{max,1} \cdot C_{eq,1}^{1/n_1}}{1 + K_{L,1} \cdot C_{eq,1}^{1/n_1} + K_{L,2} \cdot C_{eq,2}^{1/n_2}} \quad (2.14)$$

$$q_{eq,2} = \frac{K_{L,2} \cdot q_{max,2} \cdot C_{eq,2}^{1/n_2}}{1 + K_{L,1} \cdot C_{eq,1}^{1/n_1} + K_{L,2} \cdot C_{eq,2}^{1/n_2}} \quad (2.15)$$

2.5.6.8 Modelo do Fator de Interação (FI)

Este modelo é um método correlativo, ou seja, baseia-se na combinação dos dados de sistemas monocomponentes com dados de sistemas multicomponentes para se obter fatores de interação (η_i). Não tem sido muito utilizado, porque não possui uma fundamentação teórica (CHOY, *et al.*, 2000).

Utiliza-se a equação de Langmuir estendida com a inserção dos fatores de interação (equações 2.16 e 2.17), que consideram os efeitos dos processos interativos e competições sobre o sistema de adsorção (CHOY, *et al.*, 2000).

$$q_{eq,1} = \frac{K_{L,1} \cdot q_{max,1} \cdot (C_{eq,1} / \eta_1)}{1 + K_{L,1} \cdot (C_{eq,1} / \eta_1) + K_{L,2} \cdot (C_{eq,2} / \eta_2)} \quad (2.16)$$

$$q_{eq,2} = \frac{K_{L,2} \cdot q_{max,2} \cdot (C_{eq,2} / \eta_2)}{1 + K_{L,1} \cdot (C_{eq,1} / \eta_1) + K_{L,2} \cdot (C_{eq,2} / \eta_2)} \quad (2.17)$$

O fator de interação é específico para cada componente, depende de todos os outros componentes em solução e só pode assumir valores positivos (CHOY, *et al.*, 2000).

2.5.6.9 Modelo P-fator (P-F)

O modelo P-fator é outro método correlativo que utiliza um fator de capacidade concentrado (equações 2.18 e 2.19) para comparar e correlacionar os dados de isotermas monocomponentes com os dados de isotermas multicomponentes (CHOY, *et al.*, 2000).

$$P_1 = \frac{q_{max,1(mono)}}{q_{max,1(multi)}} \quad (2.18)$$

$$P_2 = \frac{q_{max,2(mono)}}{q_{max,2(multi)}} \quad (2.19)$$

onde $q_{max,1(mono)}$ e $q_{max,2(mono)}$ são as capacidades máximas de adsorção dos componentes 1 e 2, respectivamente, em um sistema monocomponente e $q_{max,1(multi)}$ e

$q_{max,2(multi)}$ são as capacidades máximas de adsorção dos componentes 1 e 2, respectivamente, em um sistema multicomponente.

Esse modelo considera a isoterma de Langmuir. Assim para os componentes 1 e 2 tem-se as equações 2.20 e 2.21.

$$q_{eq,1,(multi)} = \frac{1}{P_1} \cdot \frac{K_{L,1} \cdot q_{max,1} \cdot C_{eq,1,(multi)}}{1 + K_{L,1} \cdot C_{eq,1,(multi)}} \quad (2.20)$$

$$q_{eq,2,(multi)} = \frac{1}{P_2} \cdot \frac{K_{L,2} \cdot q_{max,2} \cdot C_{eq,2,(multi)}}{1 + K_{L,2} \cdot C_{eq,2,(multi)}} \quad (2.21)$$

2.5.7 Efeito da Interação entre os Componentes

Considerando o processo adsorativo, o efeito da interação entre os componentes em uma mistura pode ser representado pela relação entre a capacidade máxima de adsorção do componente em mistura ($q_{max,multi}$) e a capacidade máxima de adsorção do mesmo componente quando encontra-se sozinho em solução ($q_{max,mono}$). Três conclusões são possíveis a partir da relação $q_{max,multi}/q_{max,mono}$ (MOHAN e CHANDER, 2001):

1. Quando a relação $q_{max,multi}/q_{max,mono} > 1$, a adsorção de um dos componentes é favorecida pela presença do outro componente;
2. Quando a relação $q_{max,multi}/q_{max,mono} = 1$, não existe interação entre as espécies adsorvidas e
3. Quando a relação $q_{max,multi}/q_{max,mono} < 1$, a adsorção de um dos componentes é inibida pela presença do outro componente.

2.5.8 Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção revela a influência do tempo de contato entre adsorvato e adsorvente sobre a quantidade adsorvida. É determinada pelos seguintes fenômenos: difusão das moléculas do seio da fase fluida para a região interfacial (difusão externa), difusão das moléculas na superfície (difusão superficial), difusão das moléculas no interior dos poros (difusão interna) e o processo elementar de adsorção-dessorção (DABROWSKI, 2001).

Segundo Ho e Mckay (1998), os modelos cinéticos incluem as equações de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem de Lagergren (1898).

A equação de pseudo-primeira ordem de Lagergren é geralmente expressa conforme equação 2.22.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_{eq} - q_t) \quad (2.22)$$

onde q_{eq} e q_t são a quantidade de soluto por massa de adsorvente (mg g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t , respectivamente, e k_1 (min^{-1}) é a constante cinética de primeira ordem.

Integrando-se a equação 2.22 e estabelecendo-se os limites de integração como $t = 0$ a $t = t$ e $q_t = 0$ a $q_t = q_t$, obtém-se a equação 2.23.

$$\ln(q_{eq} - q_t) = \ln(q_{eq}) - k_1 t \quad (2.23)$$

Se dividirmos a equação 2.23 por $\ln 10$, obtemos a equação 2.24.

$$\frac{\ln(q_{eq} - q_t)}{\ln(10)} = \frac{\ln(q_{eq})}{\ln(10)} - \frac{k_1 t}{\ln(10)} \quad (2.24)$$

Da qual se obtém a equação 2.25.

$$\log(q_{eq} - q_t) = \log(q_{eq}) - \frac{k_1}{2,303} t \quad (2.25)$$

Os resultados experimentais geralmente não se ajustam ao modelo cinético da equação de primeira ordem. Isso acontece porque o parâmetro $k_1(q_{eq} - q_t)$ pode não representar o número de sítios disponíveis. Para o ajuste deve-se determinar, experimentalmente, a capacidade adsortiva no equilíbrio (q_{eq}) ou utilizar o método da tentativa e erro para o valor inicial de q_{eq} . O parâmetro $\log(q_{eq})$ deve ser, matematicamente, igual ao intercepto de $\log(q_{eq} - q_t)$ versus t , mas nem sempre o valor de q_{eq} fornecido pelo ajuste coincide com o valor de q_{eq} determinado experimentalmente.

A equação 2.26 apresenta o modelo cinético de segunda ordem.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_{eq} - q_t)^2 \quad (2.26)$$

onde k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) é a constante cinética da adsorção de segunda ordem. Integrando-se a equação 2.26 da mesma forma que a 2.22, obtém-se a equação 2.27.

$$\frac{1}{(q_{eq} - q_t)} = \frac{1}{q_{eq}} + k_2 t \quad (2.27)$$

Rearranjando a equação 2.27 obtém-se a equação 2.28.

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_{eq}^2} + \frac{t}{q_{eq}}} \quad (2.28)$$

2.5.9 Termodinâmica de Adsorção

A estimativa dos parâmetros termodinâmicos da adsorção é importante, pois permite determinar se o processo é espontâneo, exotérmico ou endotérmico e se o adsorvente tem alta afinidade pelo adsorvato. Além disso, esses parâmetros podem fornecer informações relativas à heterogeneidade da superfície do adsorvente e se o processo envolve adsorção física ou química.

A determinação de tais parâmetros pela caracterização do processo de adsorção de um estado inicial a um estado final de equilíbrio é realizada a partir da variação da energia livre de Gibbs durante a adsorção (ΔG_{ads}) (CALVET, 1989).

Considerando a adsorção uma reação, tem-se a equação 2.29.



onde 1 representa o solvente e 2 o soluto, x caracteriza o adsorvente e y a solução e n_1 e n_2 referem-se ao número de moléculas envolvidas no processo. Assim, tem-se que:

$n_1 S_{x1}$ = solvente no adsorvente;

$n_2 S_{y2}$ = soluto na solução;

$n_2 S_{x2}$ = soluto no adsorvente e

$n_1 S_{y1}$ = solvente na solução.

A constante de equilíbrio termodinâmico (K_e) da reação anterior é dada pelo produto das atividades (a) dos produtos sobre o produto das atividades dos reagentes, com cada termo elevado ao número de moléculas, conforme equação 2.30.

$$K_e = \frac{aS_{x2}^{n2} \cdot aS_{y1}^{n1}}{aS_{x1}^{n1} \cdot aS_{y2}^{n2}} \quad (2.30)$$

Como a atividade é o produto entre coeficiente de atividade do componente i (γ_i) e a concentração do componente i (C_i) (equação 2.31), obtém-se a equação 2.32.

$$a_i = \gamma_i \cdot C_i \quad (2.31)$$

$$K_e = \frac{(\gamma_{x2}^{n2} \cdot C_{x2}^{n2}) \cdot (\gamma_{y1}^{n1} \cdot C_{y1}^{n1})}{(\gamma_{x1}^{n1} \cdot C_{x1}^{n1}) \cdot (\gamma_{y2}^{n2} \cdot C_{y2}^{n2})} \quad (2.32)$$

A equação 2.32 é de difícil aplicação, uma vez que o coeficiente de atividade do soluto e as concentrações na fase adsorvida não podem ser facilmente calculados. Dessa forma, são feitas as seguintes considerações para simplificar a equação 2.32:

1. Se a concentração do soluto na solução (C_{y2}) e a concentração do solvente no adsorvente (C_{x1}) tendem a zero, então γ_{y2} e γ_{x2} tendem a γ_2^∞ . Assim a relação γ_{x2}/γ_{y2} aproxima-se da unidade;
2. Pela consideração (1) γ_{y1} e γ_{x1} tendem a 1. Assim, a relação $\gamma_{y1}/\gamma_{x1} = 1$;
3. A relação entre as concentrações do solvente (C_{y1}/C_{x1}) é constante;
4. $n_1 = n_2 = 1$, ou seja, a adsorção de uma molécula de soluto implica na dessorção de uma molécula de solvente.

Com as considerações anteriores a equação 2.32 se reduz à equação 2.33.

$$K_e = \frac{C_{x2} \cdot C_{y1}}{C_{x1} \cdot C_{y2}} \quad (2.33)$$

Se C_{y1}/C_{x1} é constante, obtém-se a equação 2.34.

$$K_e' = \frac{C_{x2}}{C_{y2}} \quad (2.34)$$

Expressando a equação 2.34 de outra forma, tem-se a equação 2.35.

$$K_E = \frac{q_{eq}}{C_{eq}} \quad (2.35)$$

em que q_{eq} é a concentração de equilíbrio na fase sólida (mg g^{-1}) e C_{eq} é a concentração de equilíbrio na solução (mg L^{-1}).

Para o cálculo de K_E é feito um gráfico de q_{eq}/C_{eq} ou $\ln(q_{eq}/C_{eq})$ em função de q_{eq} . A partir da equação da reta obtida deve-se extrapolar o valor de q_{eq} para zero (KHAN e SINGH, 1987), o que resultará no valor da constante de equilíbrio ($K_E = q_{eq}/C_{eq}$) a ser utilizada nos cálculos da termodinâmica de adsorção.

Com a constante de equilíbrio da adsorção calculada, os próximos passos são calcular ΔG_{ads} , ΔH_{ads} (variação da entalpia de adsorção) e ΔS_{ads} (variação da entropia de adsorção).

Para o cálculo de ΔG_{ads} utiliza-se a equação 2.36. Para cada temperatura em que é realizado o processo de adsorção haverá uma constante de equilíbrio e, conseqüentemente, um valor para ΔG_{ads} .

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln K_E \quad (2.36)$$

em que R é a constante universal dos gases ideais, cujo valor é $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, e T é a temperatura em Kelvin.

A combinação das equações 2.36 e 2.37 resulta na equação 2.38 (equação de Van't Hoff), que é utilizada para o cálculo de ΔH_{ads} e ΔS_{ads} .

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T.\Delta S_{ads} \quad (2.37)$$

$$\ln(K_E) = \frac{\Delta S_{ads}}{R} - \frac{\Delta H_{ads}}{RT} \quad (2.38)$$

Plotando-se $\ln(K_E)$ em função de $1/T$ e efetuando-se uma regressão linear, obtém-se uma reta ($y = ax + b$) em que o coeficiente angular (a) corresponde a $-\Delta H_{ads}/R$ e o intercepto (b) corresponde a $\Delta S_{ads}/R$. Assim, os valores de ΔH_{ads} e ΔS_{ads} são obtidos conforme equações 2.39 e 2.40.

$$\Delta H_{ads} = -a.R \quad (2.39)$$

$$\Delta S_{ads} = b.R \quad (2.40)$$

2.5.9.1 Significado dos Parâmetros Termodinâmicos ΔG_{ads} , ΔH_{ads} e ΔS_{ads}

Valores negativos para ΔG_{ads} acompanhados de valores positivos para ΔS_{ads} indicam que o processo de adsorção é espontâneo e que o adsorvente tem afinidade pelo adsorvato. Além disso, valores positivos para ΔS_{ads} sugerem um aumento da entropia na interface sólido/líquido com mudanças estruturais no adsorvato e no adsorvente (VARSHNEY *et al.*, 1995; SRIVASTAVA *et al.*, 2006; RAJORIYA *et al.*, 2007).

Em relação a ΔH_{ads} , valores negativos confirmam a natureza exotérmica do processo, enquanto valores positivos indicam que o processo é endotérmico. Em um processo exotérmico a adsorção do componente em estudo diminui com a temperatura, enquanto que em um processo endotérmico ocorre o contrário (VARSHNEY *et al.*, 1995; SRIVASTAVA *et al.*, 2006; RAJORIYA *et al.*, 2007).

O processo de adsorção física é sempre exotérmico e a energia liberada durante esse processo é chamada de entalpia de adsorção ΔH_{ads} . Na adsorção física, o equilíbrio é rapidamente estabelecido e o valor de ΔH_{ads} é baixo, normalmente entre -10 kJ mol^{-1} a -40 kJ mol^{-1} , não excedendo o valor de -60 kJ mol^{-1} . Moléculas que sofrem adsorção física são completamente livres para se mover e rotacionar e normalmente não estão ligadas a um local específico na superfície, mas podem se difundir lateralmente ao longo da superfície do adsorvente. Às vezes, as forças de interação adsorvato-adsorvato são maiores que as interações adsorvato superfície (ERBIL, 2006).

A quimiossorção pode ser rápida ou lenta. Os calores da quimiossorção são muito maiores que para a adsorção física e ΔH_{ads} está na faixa de -40 kJ mol^{-1} a $-1000 \text{ kJ mol}^{-1}$. Quando ocorre a quimiossorção a maioria dos graus de liberdade translacionais e rotacionais é perdida e, por isso, a ordem do sistema aumenta, o que resulta em um valor negativo para ΔS_{ads} . Assim, pela equação 2.37, pode-se afirmar que para o processo de quimiossorção ocorrer espontaneamente ($\Delta G_{ads} < 0$) o valor de ΔH_{ads} deve ser negativo (ERBIL, 2006).

2.5.9.2 Calor Isotérico de Adsorção e Heterogeneidade da Superfície do Adsorvente

O calor isotérico de adsorção (ΔH_{st}) é o calor de adsorção a uma quantidade constante de cobertura de superfície (q_{eq} em mg g^{-1}). Em termos termodinâmicos está relacionado à temperatura e à concentração segundo a equação 2.41 (ERBIL, 2006).

$$\frac{-\Delta H_{st}}{RT^2} = \left(\frac{\partial \ln C_{eq}}{\partial T} \right)_{q_{eq}} \quad (2.41)$$

Integrando-se a equação 2.41, obtém-se a equação 2.42.

$$\ln C_{eq} = \frac{\Delta H_{st}}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \text{constante} \quad (2.42)$$

O valor de ΔH_{st} é obtido a partir do coeficiente angular de $\ln C_{eq}$ em função de $1/T$, mantendo-se q_{eq} constante. O valor da concentração no equilíbrio (C_{eq}) é obtido a partir das isotermas de adsorção para cada temperatura com um valor de q_{eq} fixado (ERBIL, 2006).

Uma superfície heterogênea não é energeticamente uniforme, enquanto que uma superfície homogênea sim. Por essa razão, caso o valor de ΔH_{st} apresente uma variação em função da quantidade adsorvida, isso significa que a superfície do adsorvente é heterogênea (ERBIL, 2006).

2.6 ADSORÇÃO DE AROMAS E DE OUTROS COMPONENTES ORGÂNICOS

As altas temperaturas empregadas nos processos térmicos para recuperação de aromas, como a destilação, por exemplo, podem provocar alterações indesejáveis nesses compostos. Além disso, processos térmicos estão associados a um alto custo energético. Assim, há grande interesse na utilização de processos alternativos como a adsorção.

Pesquisas têm sido feitas com o intuito de avaliar o uso da adsorção na remoção e/ou recuperação de substâncias orgânicas como antioxidantes presentes em extrato de espinafre (AEHLE *et al.*, 2004); óleos essenciais de plantas, ácido acético, benzaldeído e piridina presentes em águas residuárias (EDRIS *et al.*, 2003; FREITAS *et al.*, 2007; RAJORIYA *et al.*, 2007; LATAYE *et al.*, 2008; LI *et al.*, 2009); álcool fenilético e ácido acético em meios fermentativos (FABRE *et al.*, 1996; BOWEN e VANE, 2006); metilmercaptana, etilacetato e furfural do aroma de café (SACANO *et al.*, 1996; SACANO *et al.*, 1999; LUCAS *et al.*, 2004) e aroma de suco de fruta (DIBAN *et al.*, 2007; DIBAN *et al.*, 2008).

Aehle *et al.* (2004) avaliaram um procedimento de adsorção para a recuperação de flavonóides antioxidantes de extrato de folhas de espinafre (*Spinacia oleracea*). Diferentes resinas e carvões vegetais adsorventes, totalizado 4 tipos, foram testados em sistema em batelada. A escolha dos adsorventes foi baseada na alta afinidade dos

mesmos por compostos fenólicos. A quantificação dos compostos foi realizada por CLAE. Todos os adsorventes mostraram-se eficientes em adsorver polifenóis. No entanto, enquanto grande parte dos flavonóides puderam ser dessorvidos da resina, sob as condições experimentais impostas por um contexto industrial, a maioria dos compostos permaneceu irreversivelmente ligada às matrizes de carvão vegetal.

Edris *et al.* (2003) utilizaram carvão ativado proveniente de cascas de pistache, a fim de extrair componentes aromáticos voláteis da água residuária da indústria de destilação de óleos essenciais. A adsorção foi realizada em coluna empacotada. Os compostos eram provenientes de três diferentes plantas: hortelã-pimenta, capim-limão e hortelã. A remoção dos aromas foi considerável, variando de 44-77 % e maior ou igual a 90 %. Alguns compostos foram adsorvidos seletivamente e foram removidos por completo dos efluentes. A dessorção dos compostos foi realizada com um solvente de baixo ponto de ebulição, o éter etílico. Esse solvente mostrou-se eficiente na dessorção de componentes aromáticos de hortelã-pimenta e hortelã. A dessorção de aromas de capim-limão foi de 70 %. Não se utilizou aquecimento em nenhuma parte do processo para evitar alteração na estrutura dos compostos e a quantificação dos aromas foi feita por CG-FID.

Freitas *et al.* (2007) estudaram a adsorção de ácidos carboxílicos (acético, propiônico e butírico) em carvão ativado. Foi utilizado o carvão ativado pulverizado 118-90 fornecido pelas Indústrias Químicas Carbomafra S. A. (Curitiba-PR), obtido pelo processo de ativação física a altas temperaturas. A quantificação dos ácidos foi realizada por titulação com solução de NaOH. Os resultados mostraram que a capacidade de adsorção diminui com o aumento da temperatura e aumenta com a concentração inicial dos ácidos em solução. Estes comportamentos são esperados uma vez que o processo de adsorção é exotérmico e um aumento na força motriz permite que mais moléculas do soluto passem da fase líquida para a superfície do sólido. Como o carvão ativado apresenta caráter apolar, a capacidade de adsorção foi favorecida pelo aumento da cadeia carbônica dos ácidos. Os dados experimentais de equilíbrio ajustaram-se bem aos modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich.

Quanto à adsorção de benzaldeído em carvão ativado granular, Rajoriya *et al.* (2007) determinaram as isotermas de adsorção desse composto em solução aquosa e

estudaram o efeito da quantidade de carvão empregado, do tempo de contato e da temperatura sobre a adsorção. A quantidade ótima de carvão determinada foi de 0,4 g L⁻¹. A cinética foi realizada a 20 °C para 3 concentrações (100, 200 e 300 mg L⁻¹), durante um período de 10 h. O tempo para o sistema atingir o equilíbrio foi de 4 h. A cinética de adsorção ajustou-se ao modelo de pseudo-segunda ordem. As isotermas foram feitas a 20, 30 e 40 °C para uma faixa de concentração de 50 a 1000 mg L⁻¹. Os dados de equilíbrio foram melhores representados pela isoterma de Temkin. A quantificação do benzaldeído remanescente após adsorção foi feita por espectrofotometria no ultravioleta a 258 nm.

Sacano *et al.* (1996) estudaram a adsorção de metilmercaptana (aroma sulfurado indesejável), presente em uma corrente de gás contendo aroma de café, em zeólita tipo A empacotada em coluna. A quantificação desse composto foi feita por CG-FID. A remoção de metilmercaptana foi de 89,2 % na zeólita 4A e 92,5 % na zeólita 5A. A adequada escolha do tamanho dos poros do adsorvente permitiu alta taxa de remoção de metil mercapana, enquanto que os aromas desejáveis permaneceram no extrato.

Lucas *et al.* (2004) avaliaram o processo de adsorção supercrítica em carvão ativado, com CO₂ supercrítico, para adsorver etilacetato (aroma desejável) e furfural (aroma pungente), que foram compostos escolhidos como produtos representativos da fração volátil do aroma do café torrado. Os componentes foram quantificados por espectrofotometria no ultravioleta. Os dados de equilíbrio para ambos os solutos mostraram que quando a temperatura aumenta, a quantidade adsorvida diminui. O mesmo efeito foi observado para o furfural com o aumento da densidade do CO₂. Os valores encontrados para a entalpia de adsorção revelaram que a adsorção é física para ambos os solutos.

Os trabalhos citados anteriormente mostram que a adsorção pode ser uma boa alternativa para remover e/ou recuperar compostos orgânicos de interesse.

Apesar de já existirem pesquisas com a adsorção de benzaldeído e da mistura de ácido acético com outros ácidos carboxílicos em carvão ativado, não há pesquisas com a adsorção do sistema binário benzaldeído/ácido acético. Além disso, os carvões utilizados nos trabalhos encontrados na literatura são diferentes daquele que foi

utilizado neste trabalho. Outra diferença está relacionada com a metodologia de quantificação dos componentes, que neste trabalho foi feita por cromatografia em fase líquida.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 ADSORVENTE E SUA CARACTERIZAÇÃO

O adsorvente escolhido para a realização dos testes de adsorção do benzaldeído, do ácido acético e da mistura de ambos os componentes foi o carvão ativado 119 (20 a 60 mesh), de casca de coco, fornecido pelas Indústrias Químicas Carbomafra S.A.

Com o intuito de caracterizar a superfície do carvão ativado escolhido para os ensaios foi feita a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utilizando-se o microscópio eletrônico de varredura Jeol JSM-6360LV acoplado com espectroscopia por energia dispersiva (EDS ou EDX, do Inglês “*Energy Dispersive X-ray Detector*”), pela qual verificou-ser a composição química elementar. Antes da MEV, metalizou-se as amostras com uma fina camada de ouro (0,6 nm) no metalizador SCD030 Balzers Union, modelo FL 9496.

A área superficial específica BET (Brunauer *et al.*, 1938), o volume total dos poros e o diâmetro médio dos poros foram determinados por adsorção de nitrogênio a 77,4 K com o equipamento Autosorb-1 series da Quantachrome®. Utilizou-se o método t-plot para determinar o volume dos microporos e o método BJH (Barret, Joyner e Halenda, 1951) para calcular a distribuição do tamanho dos poros (mesoporos). Os dados da adsorção/dessorção de nitrogênio foram analisados com o auxílio do programa Autosorb para Windows® Versão 1.19 da Quantachrome®.

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR, do Inglês “*Fourier Transform Infrared*”) foi utilizada para verificar os grupos funcionais presentes na superfície do carvão e se houve alguma alteração dos mesmos após adsorção. Os espectros foram obtidos utilizando-se um Interferômetro Excalibur Bio-Rad, modelo FTS 3500 GX, na faixa espectral de 400 a 4000 cm^{-1} , com uma varredura de 32 scans e resolução de 4 cm^{-1} . Prepararam-se as amostras misturando-se 2 mg de carvão, previamente pulverizado e seco à vácuo, com cerca de 300 mg de KBr anidro. A mistura passou por uma prensa hidráulica com 8 ton para a preparação dos *pellets*.

A determinação do pH do carvão Carbomafra 119 baseou-se na norma ASTM D3838 – 05. Realizou-se a medida do pH aquecendo-se 5 g do carvão com 50 mL de água destilada. Após fervura da mistura deixou-se a amostra na chapa aquecedora por 2 minutos e posteriormente filtrou-se em filtro qualitativo. A leitura do pH da solução filtrada foi feita em um pHmetro TEC-2 da marca Tecnal[®] com eletrodo de vidro.

3.2 ADSORVATOS

Os adsorvatos utilizados neste trabalho foram o benzaldeído (CAS 100-52-7) da *Sigma-Aldrich*, com pureza $\geq 99,5$ % e o ácido acético (CAS 64-19-7) da *JT Baker*, com pureza ≥ 99 %. As soluções aquosas foram preparadas por sucessivas diluições com água destilada.

3.3 METODOLOGIA ANALÍTICA

3.3.1 Cromatografia a Gás

Para a quantificação do benzaldeído por calibração externa, nos testes para a escolha do adsorvente, empregou-se o cromatógrafo a gás (CG) Shimadzu, modelo GC-14B, com Detector de Ionização em Chama (DIC). Utilizou-se a coluna capilar polar HP-Innowax (fase estacionária de polietilenoglicol) com 30 m de comprimento, 0,53 mm de diâmetro interno e 1 μm de espessura de filme.

Tanto a temperatura do injetor como do detector foi ajustada para 250 $^{\circ}\text{C}$. O equipamento operou em “*split*” de 1:5, purga de septo de 5 mL min^{-1} e atenuação de 10^1 . Utilizou-se N_2 como gás de arraste com pressão de coluna de 200 kPa. A pressão do H_2 foi de 70 kPa e do ar de 60 kPa. Programou-se a temperatura do forno da

seguinte forma: 100 °C por 4,5 minutos, com elevação de temperatura para 110 °C a 20 °C por minuto, levando meio minuto para atingir 110 °C, e permanecendo 1 minuto a 110 °C. Injetou-se 1 µL de amostra com microsseringa semi-automática Hamilton (CR-700-20).

3.3.2 Extração em Fase Sólida (EFS)

Os cartuchos utilizados para a extração do benzaldeído em fase sólida foram os da marca Varian®, com capacidade de 3 mL e 500 mg de fase sólida C18OH, cuja natureza é polar e é constituída de octadecilsilano quimicamente ligado à sílica com grupamentos OH.

Realizou-se o processo de EFS com o auxílio de um sistema constituído de um manifold e uma bomba de vácuo (Dia-Pump, modelo CA), operando a um vácuo de 15 inHg (50 kPa). Os cartuchos passaram por um condicionamento com 3 mL de metanol, a uma vazão de 12 a 24 mL min⁻¹, para ativar o material no interior dos cartuchos. Em seguida, adicionou-se 3 mL de água, a uma vazão de 12 a 24 mL min⁻¹, para promover o equilíbrio da fase sólida. Transferiu-se o metanol e a água para os cartuchos com uma micropipeta de 10 mL Transferpette® S BRAND. Nessas duas etapas evitou-se a secagem do material contido no cartucho, deixando-se cerca de 2 mm do solvente acima do material de empacotamento, pois a secagem desse material impelida pelo vácuo pode promover a formação de caminhos preferenciais, resultando em problemas de separação (LANÇAS, 2004).

As amostras foram colocadas nos cartuchos com uma proveta a uma vazão de 4-8 mL min⁻¹. Após a passagem da amostra, permitiu-se a secagem a vácuo da fase sólida por 1 minuto. Ao final do processo, 3 mL de metanol foram introduzidos nos cartuchos a uma vazão de 4-8 mL min⁻¹, para remover o benzaldeído retido na fase sólida. A vazão utilizada foi menor para permitir maior interação entre benzaldeído e fase estacionária no início do processo e entre benzaldeído e metanol ao final do processo.

Analisou-se a solução resultante por cromatografia em fase gasosa. Determinou-se a concentração na amostra (C_a), em $\mu\text{g L}^{-1}$, pela equação 3.1.

$$C_a = \left(\frac{X * V_m}{V_a} \right) * 1000 \quad (3.1)$$

onde:

X = concentração de benzaldeído, retido na fase sólida, determinada por cromatografia a gás (em mg L^{-1});

V_m = volume de metanol utilizado para remoção do analito da fase sólida (3 mL);

V_a = volume de amostra (50 mL).

3.3.3 Cromatografia em Fase Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

Para a quantificação por cromatografia em fase líquida de alta eficiência foi utilizado o cromatógrafo em fase líquida Agilent 1200 series, com detector de arranjo de diodos, amostrador automático, bomba quaternária e sistema degaseificador.

Para o benzaldeído realizou-se a leitura a 247 nm ($\lambda_{\text{máximo}}$), empregou-se a coluna Zorbax Eclipse XDB-C18 (4,6 x 150 mm, 5 μm) com coluna guarda de mesmo material e a fase móvel utilizada foi de 5 % de metanol (*Carlo Erba* > 99 %, grau HPLC), 25 % de água Milli-Q e 70 % de acetonitrila (*Vetec*, grau UV/HPLC). Utilizou-se calibração externa, modo de eluição isocrático, vazão de 1 mL min^{-1} , injeção de 20 μL e tempo de análise de 3 min.

Para o ácido acético realizou-se a leitura a 204 nm ($\lambda_{\text{máximo}}$) e empregou-se a mesma coluna que para o benzaldeído. A fase móvel foi constituída de 10 % de metanol e 90 % de uma solução 0,1 % de H_3PO_4 (solução 85 %, PA, *F. Maia*) e 1 % de metanol. Utilizou-se calibração externa, modo de eluição isocrático, vazão de 1 mL min^{-1} , injeção de 5 μL e tempo de análise de 3 min.

Determinou-se o $\lambda_{\text{máximo}}$ a partir da varredura de espectro para ambos os componentes.

Antes e após uma sequência de análises a coluna era limpa com 70 % de metanol e 30 % de água Milli-Q por cerca de 30 minutos.

3.3.4 Validação dos Métodos Analíticos Cromatográficos

Para a validação do método cromatográfico foram construídas curvas analíticas para o benzaldeído e o ácido acético e avaliou-se a linearidade, o limite de detecção e o limite de quantificação.

3.3.4.1 Curvas Analíticas e Linearidade

Para a quantificação do benzaldeído por cromatografia em fase gasosa, nos testes para a escolha do carvão, os padrões foram preparados em metanol por meio de diluições sucessivas, na faixa de concentração de 1 a 10 mg L⁻¹, com 3 padrões (1, 5 e 10 mg L⁻¹).

Os padrões para a quantificação de benzaldeído e ácido acético por cromatografia em fase líquida foram preparados em água destilada por diluições sucessivas a partir de uma solução estoque de concentração de 3,0 g L⁻¹.

Para a quantificação do benzaldeído construíram-se 3 curvas analíticas com 6 padrões na faixa de 0,02 mg L⁻¹ a 0,09 mg L⁻¹, 6 padrões na faixa de 0,1 mg L⁻¹ a 0,9 mg L⁻¹ e 6 padrões na faixa de 1 mg L⁻¹ a 10 mg L⁻¹.

Para o ácido acético construiu-se uma curva analítica na faixa de 60 mg L⁻¹ a 800 mg L⁻¹ com (n + 1) pontos, onde n representa o número de pontos experimentais da isoterma. No caso da isoterma monocomponente utilizou-se 15 pontos experimentais e na isoterma multicomponente 8 pontos experimentais. O número 1 somado a n é uma

solução com concentração menor que a da menor concentração inicial do ponto experimental.

Na cromatografia em fase líquida os padrões foram injetados em triplicata, aceitando-se um coeficiente de variação menor que 5 %. As curvas analíticas foram construídas com as médias aritméticas simples das áreas dos picos obtidas.

Para a obtenção das curvas analíticas, ou seja, da relação entre as áreas (sinal do detector) e as concentrações dos padrões, realizaram-se corridas cromatográficas e as curvas foram obtidas por meio de regressão linear. Procedeu-se a avaliação da linearidade pela análise do coeficiente de determinação (R^2) da curva analítica.

As curvas analíticas foram verificadas periodicamente pela preparação e injeção de padrões.

3.3.4.2 Limites de Detecção e Quantificação

Para a determinação do limite de detecção e quantificação utilizou-se o método baseado em parâmetros da curva analítica (RIBANI *et al.*, 2004).

O limite de detecção (LD) foi calculado a partir da equação 3.2.

$$LD = 3,3 \cdot \frac{s}{S} \quad (3.2)$$

onde s é a estimativa do desvio padrão da resposta, neste caso da equação da linha de regressão, e S é o coeficiente angular da curva analítica.

O cálculo do limite de quantificação (LQ) foi feito a partir da equação 3.3.

$$LQ = 3.LD \quad (3.3)$$

3.4 TESTES DE ADSORÇÃO EM BATELADA

3.4.1 Testes Preliminares

Para a escolha do adsorvente realizaram-se testes preliminares de adsorção de benzaldeído. Testaram-se 5 carvões comerciais (Tabela 3.1), que foram utilizados sem serem submetidos a tratamento físico ou químico. O adsorvente selecionado foi utilizado para os ensaios de adsorção de benzaldeído, de ácido acético e da mistura de ambos os componentes.

TABELA 3.1 – CARVÕES ATIVADOS TESTADOS

Fabricante	Matéria-prima	Forma
Carbomafra [®]	Casca de coco	Granular
AlphaCarbo [®]	Madeira	Em pó
Bonechar [®]	Ossos bovinos	Granular
Purific [®]	Casca de coco	Granular
Tobasa [®]	Casca de babaçu	Granular

Transferiu-se um volume de 55 mL de uma solução de benzaldeído $400 \mu\text{g L}^{-1}$ para erlenmeyers com $0,5000 \pm 0,0001$ g de carvão ativado, utilizando-se, para isso, uma micropipeta de 10 mL Transferpette[®] S BRAND. Vedaram-se os frascos com filme de PVC e, em seguida, os erlenmeyers (5 no total) com adsorvente e solução foram colocados numa incubadora com controle de temperatura e agitação da marca Tecnal (modelo TE-421), a $30,0 \pm 0,2$ °C e 150 min^{-1} , onde permaneceram por 48 h.

Ao término da adsorção, as amostras foram filtradas em papel de filtro qualitativo J. Prolab (espessura de 0,25 mm, gramatura de 80 g m^{-2} e diâmetro de 12,5 cm) e, a seguir, passaram pela extração em fase sólida e quantificação por cromatografia a gás.

3.4.2 Cinética e Isotermas de Adsorção

Conduziram-se os experimentos da cinética e das isotermas de adsorção em uma incubadora com controle de temperatura e agitação (Tecnal TE-421) a uma velocidade constante de 150 min^{-1} . Com o auxílio de uma micropipeta de 10 mL Transferpette® S BRAND, 30 mL de solução aquosa foram transferidos para erlenmeyers de 125 mL contendo $0,3002 \pm 0,0002 \text{ g}$ de carvão ativado. Vedaram-se os frascos com filme de PVC.

Determinou-se a cinética de adsorção a $30,0 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$ pela análise da quantidade de benzaldeído ou ácido acético (solução de 200 mg L^{-1}) adsorvida em diferentes intervalos de tempo (10 min a 24 h).

Os experimentos para a obtenção das isotermas de adsorção monocomponentes foram feitos a $20,0 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$, $30,0 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$ e $40,0 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$. As soluções de benzaldeído com concentrações na faixa de 200 a 900 mg L^{-1} foram agitadas com adsorvente por 16 horas, enquanto que para as soluções de ácido acético, com concentrações na faixa de 100 a 800 mg L^{-1} , a adsorção durou 24 horas.

O pH inicial das soluções utilizadas para a construção das isotermas do benzaldeído variou de 4,02 a 5,04 e para o ácido acético variou de 3,29 a 3,82. Em ambos os casos, quanto maior a concentração do soluto menor foi o pH.

Para os sistemas binários construíram-se duas isotermas a $20,0 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$, sendo uma com concentrações idênticas de benzaldeído e ácido acético (200 a 900 mg L^{-1}) (mistura 1:1) e outra com concentrações crescentes de benzaldeído (200 a 900 mg L^{-1}) e decrescentes de ácido acético (800 a 100 mg L^{-1}), com uma concentração total (C_T) de 1000 mg L^{-1} (Tabela 3.2). O tempo de adsorção durou 16 h.

O pH inicial das soluções utilizadas na adsorção da mistura com concentrações idênticas de ambos os compostos variou de 3,30 a 3,62, enquanto que para a mistura com C_T igual a 1000 mg L^{-1} , a variação foi de 3,29 a 3,75.

TABELA 3.2 – EXEMPLO DE COMO FORAM PREPARADAS AS SOLUÇÕES COM CONCENTRAÇÕES CRESCENTES DE BZ E DECRESCENTES DE HAC

Amostras	Concentração de benzaldeído (mg L ⁻¹)	Concentração de ácido acético (mg L ⁻¹)	C _T (mg L ⁻¹)
1	200	800	
2	300	700	
3	400	600	
4	500	500	1000
5	600	400	
6	700	300	
7	800	200	
8	900	100	

Após adsorção, as amostras foram filtradas em papel de filtro quantitativo, faixa branca, da marca J. Prolab (gramatura de 80 g m⁻², 12,5 cm de diâmetro e maioria dos poros de 25 µm). Em seguida, filtraram-se as amostras em unidades filtrantes descartáveis com membrana de acetato de celulose de 13 mm de diâmetro e 0,45 µm de poros, da marca Millipore[®], para garantir a ausência de partículas com diâmetro maior que 0,45 µm, que poderiam danificar a coluna pelo entupimento de seus poros. Transferiram-se as amostras para *vials* de 2 mL (Agilent[®]), tão logo eram filtradas nas unidades filtrantes descartáveis.

O benzaldeído e o ácido acético remanescentes em solução foram quantificados por cromatografia em fase líquida de alta eficiência. Todas as amostras foram injetadas em triplicata, ou seja, foram feitas 3 corridas cromatográficas de uma mesma amostra. A quantidade de cada analito retida no adsorvente (q_t ou q_{eq}), em mg g⁻¹, foi determinada por balanço de massa conforme equações 3.4 (cinética) e 3.5 (isoterma).

$$q_t = \frac{V \cdot (C_o - C_t)}{m} \quad (3.4)$$

$$q_{eq} = \frac{V \cdot (C_o - C_{eq})}{m} \quad (3.5)$$

onde V é o volume da solução em L, C_o é a concentração inicial de benzaldeído ou ácido acético em mg L^{-1} , C_t é a concentração de benzaldeído ou ácido acético após adsorção, em mg L^{-1} , no tempo t , C_{eq} é a concentração, no equilíbrio, de benzaldeído ou ácido acético em mg L^{-1} e m é a massa do adsorvente em g.

O pH das amostras utilizadas na construção das isotermas foi medido antes e depois da adsorção. Para isso, utilizou-se um pHmetro TEC-2 (Tecnal[®]) com eletrodo de vidro.

3.5 AJUSTES DOS DADOS EXPERIMENTAIS

Os valores dos parâmetros e dos coeficientes de determinação (R^2) para a cinética e para as isotermas de adsorção foram obtidos pelo método dos mínimos quadrados para regressão não-linear com intervalo de confiança ao nível de 95 % de probabilidade (SOUZA, 1998). Empregou-se o método numérico de estimação de Levenberg-Marquardt (LEVENBERG, 1944; MARQUARDT, 1963). Somente para o caso do ajuste dos dados do sistema binário ao modelo FE5P, sem a utilização dos parâmetros das isotermas determinados para os sistemas monocomponentes, aplicou-se o método numérico Simplex (O'NEILL, 1971). Para os cálculos utilizou-se o programa STATISTICA versão 7.0 da StatSoft[®].

A validade dos modelos em reproduzir os dados experimentais também foi verificada pela Soma de Quadrado de Erros (SQE) (equação 3.6), pelo Desvio Padrão Amostral (s) (equação 3.7) e pelo erro percentual médio absoluto ($\%Em$) (equação 3.8).

$$SQE = \sum_{i=1}^x (q_{i,\text{exp}} - q_{i,\text{cal}})^2 \quad (3.6)$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^x (q_{i,\text{exp}} - q_{i,\text{cal}})^2}{x - 1}} \quad (3.7)$$

$$\% Em = \frac{100}{x} \cdot \sum_{i=1}^x \left(\frac{|q_{i,exp} - q_{i,cal}|}{q_{i,exp}} \right) \quad (3.8)$$

onde q indica q_t para a cinética e q_{eq} para a isoterma. O número de pontos experimentais é x e os subscritos *exp* e *cal* se referem às quantidades de soluto adsorvido experimental e calculado, respectivamente.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 TESTES PRELIMINARES

A princípio, a metodologia analítica escolhida foi a cromatografia a gás, por ser uma técnica analítica mais rápida, com bons limites de detecção, de fácil manipulação e, comumente, mais barata que a cromatografia em fase líquida. Além disso, o analito em meio aquoso seria extraído com o solvente acetato de etila, eliminando-se o problema da injeção de água no cromatógrafo a gás. Entretanto, a extração com solvente não teve êxito. Assim, antes da injeção das amostras nos testes para a escolha do adsorvente foi necessário submetê-las a uma extração em fase sólida, transferindo-se o analito para metanol, a fim de concentrá-lo e para evitar os problemas envolvidos com a injeção de água no CG-DIC. No entanto, o custo elevado dos cartuchos e a maior demanda de tempo com a etapa de EFS conduziram ao emprego da cromatografia em fase líquida de alta eficiência (CLAE) nos testes posteriores aos testes preliminares.

Nos testes preliminares de adsorção para a escolha do adsorvente foi utilizado um volume de 55 mL de solução de benzaldeído $400 \mu\text{g L}^{-1}$, a fim de que se garantisse um volume de 50 mL para EFS. Adotou-se um tempo de 48 h para garantir que o sistema atingisse o equilíbrio.

O cartucho polar C18OH, utilizado no processo de EFS, apresentou recuperação de $100 \pm 1 \%$ para uma solução de benzaldeído de $400 \mu\text{g L}^{-1}$, o que possibilitou sua utilização nos testes preliminares de adsorção.

Após adsorção, extração em fase sólida e análise cromatográfica das amostras por cromatografia a gás, verificou-se que os 5 carvões testados (Carbomafra[®], AlphaCarbo[®], Bonechar[®], Purific[®] e Tobasa[®]) adsorveram o benzaldeído presente em uma solução com concentração de $400 \mu\text{g L}^{-1}$, restando em solução uma quantidade abaixo do limite de quantificação. Assim, constatou-se que não seria possível trabalhar na faixa de concentração (25 a $100 \mu\text{g L}^{-1}$) em que o benzaldeído aparece no processo

de recuperação de aromas na produção de café solúvel, devido às limitações da técnica analítica para a quantificação do analito remanescente após adsorção. Por isso, foram utilizadas concentrações na faixa de mg L^{-1} para os ensaios da cinética e das isotermas de adsorção, tanto para o benzaldeído quanto para o ácido acético. No caso do ácido acético, a faixa de concentração encontrada em soluções aquosas resultantes do processamento de café solúvel é de 100 a $2000 \mu\text{g L}^{-1}$.

Para os ensaios de adsorção do benzaldeído, optou-se pela utilização do carvão ativado granular 119 da Carbomafra[®] (casca de coco), devido à sua boa resistência mecânica. O mesmo carvão foi utilizado para os ensaios com o ácido acético e com a mistura de ambos os componentes no intuito de avaliar a afinidade do mesmo pelos compostos estudados.

A curva analítica para a quantificação do benzaldeído por cromatografia em fase gasosa encontra-se na Figura 4.1. Na Tabela 4.1 são apresentados os limites de detecção e quantificação para o benzaldeído nos testes preliminares.

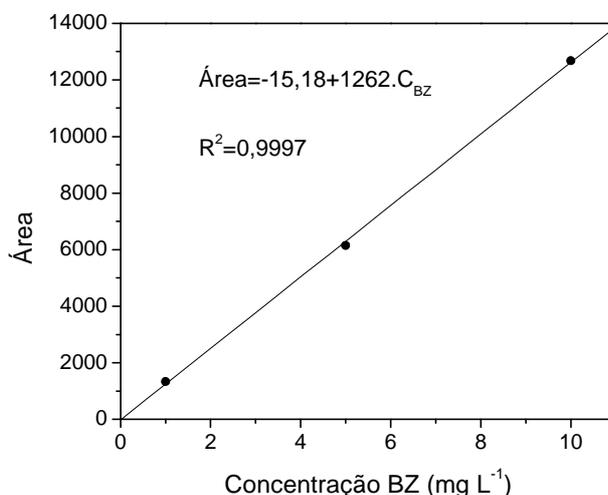


FIGURA 4.1 – CURVA ANALÍTICA PARA A QUANTIFICAÇÃO DE BZ, NOS TESTES PARA A ESCOLHA DO CARVÃO ATIVADO, POR CROMATOGRAFIA A GÁS

TABELA 4.1 – LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO PARA A QUANTIFICAÇÃO DE BZ POR CROMATOGRAFIA A GÁS NOS TESTES PRELIMINARES

LD (mg L^{-1})	LQ (mg L^{-1})	Faixa de concentração (mg L^{-1}) / N° de padrões
0,48	1,4	1-10 / 3

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO ESCOLHIDO

4.2.1 Especificações Técnicas

O carvão ativado 119 Carbomafra[®] é um carvão granular, de primeira calcinação, obtido pelo processo físico de ativação. Por ser produzido a partir de casca de coco, é dotado de elevada dureza (mínimo de 90 %) e alta densidade aparente ($0,5 \text{ g cm}^3$), facilitando processos que necessitam de regenerações sucessivas. Suas especificações técnicas encontram-se listadas na Tabela 4.2.

A granulometria de 20 a 60 mesh corresponde a uma faixa de tamanho de partículas de $850 \mu\text{m}$ a $250 \mu\text{m}$.

A adsorção de iodo é geralmente aplicada como um método rápido para determinar a qualidade de adsorventes. O número de iodo fornece informações sobre a superfície interna do carvão ativado. Estima-se que 1 mg de iodo adsorvido equivale a 1 m^2 de superfície interna. Para ser utilizado na adsorção de moléculas de baixo peso molecular sugere-se que o número de iodo seja pelo menos 500 mg g^{-1} (EL-HENDAWY *et al.*, 2001). Assim, o carvão utilizado neste trabalho apresenta um adequado número de iodo.

A dureza é uma propriedade que indica a resistência do carvão à abrasão. Quanto maior a dureza do carvão, menor é a fragmentação de partículas e perda de carvão em processos que fazem uso da regeneração, o que possibilita uma maior vida útil ao carvão. No teste de dureza, o carvão ativado é submetido à ação de várias bolas de aço sob agitação em bandeja por 30 minutos. Após este processo é realizada uma reclassificação granulométrica, sendo a medida da dureza determinada a partir da relação da fração de partículas que modificou de tamanho. Assim, uma dureza de 90 % significa que somente 10 % das partículas sofreram alterações no tamanho. Este teste segue a norma ASTM D3802/79.

TABELA 4.2 – ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS PARA O CARVÃO ATIVADO GRANULAR DE CASCA DE COCO 119 CARMOMAFRA®

Características	Valores
Número de Iodo ($\text{mg I}_2 \text{ g}^{-1}$ carvão, AWWA B 600/78)	min. 850
Cinzas (% , ASTM D 2866/83)	máx. 10
Umidade (% , ASTM D 2867/70)	máx. 10
Densidade Aparente (g/cm^3 , ASTM D 2854/70)	$0,50 \pm 0,05$
Granulometria (Nominal, ASTM D 2862/70)	20 a 60 mesh
Dureza (% , ASTM D 3802/79)	min. 90
pH	alcalino
Carbono Fixo	min. 80 %

O pH do carvão em solução aquosa apresentou-se alcalino (8,7), confirmando a informação presente na especificação técnica. Isso pode indicar a presença de complexos oxigenados de caráter ácido na superfície do carvão, que são responsáveis pelo aparecimento de cargas negativas em meio alcalino (MORENO-CASTILLA, 2004).

O carvão ativado apresenta baixo conteúdo de cinzas (menos que 10 %) (EL-HENDAWY *et al.*, 2001), o que confere ao carvão melhor qualidade quanto à adsorção de compostos orgânicos hidrofóbicos em meio aquoso. Isso porque as cinzas promovem um aumento da hidrofilicidade do carvão (SUZUKI, 1990), favorecendo a adsorção de água em detrimento da adsorção do componente de interesse (MORENO-CASTILLA, 2004).

4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias eletrônicas de varredura do carvão ativado Carbomafra[®] 119 são mostradas nas Figuras 4.2 A e B. É possível observar uma superfície irregular, heterogênea e desordenada. Além disso, observa-se a presença de corpos globulares de sílica que contêm aglomerações pontiagudas e cônicas (Figura 4.2 B). Ahmad *et al.* (2007) também observaram essas estruturas em carvão ativado de madeira de palma, as quais ficam expostas devido ao processo de ativação.

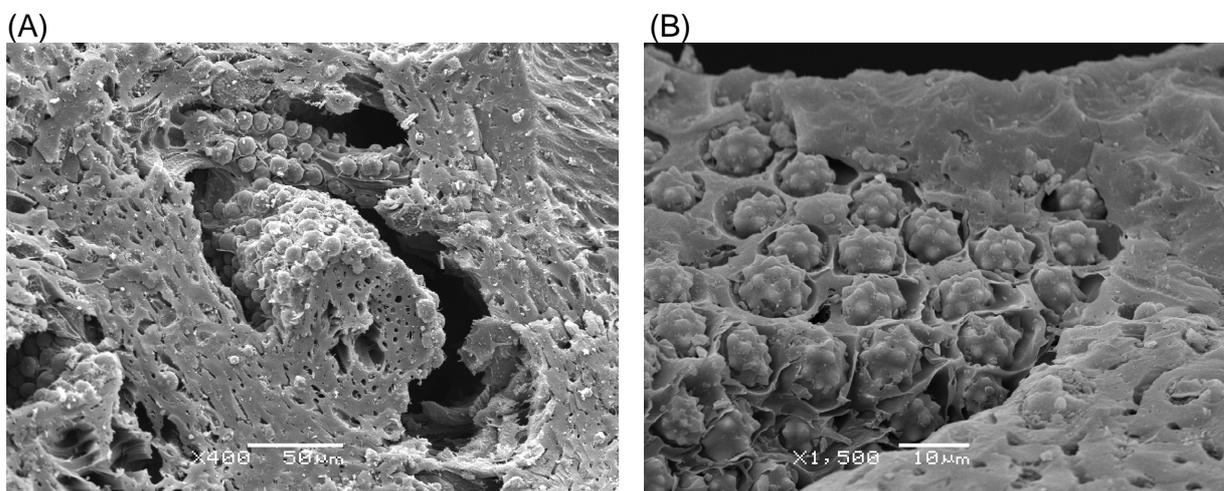


FIGURA 4.2 – MICROGRAFIAS DO CARVÃO ATIVADO 119 CARBOMAFRA[®] ANTES DA ADSORÇÃO COM AUMENTO DE: (A) 400X, (B) 1500X

Não foi possível observar diferenças nas micrografias considerando o carvão antes e depois da adsorção dos componentes, ou seja, os poros e a superfície cobertos por adsorvente. Isso pode ser uma indicação de que a adsorção só ocorre no interior dos poros ou que não foi possível observar os compostos adsorvidos na superfície por limitações da técnica empregada.

4.2.3 Características Texturais do Carvão Ativado

A Figura 4.3 apresenta as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77,4 K. Observa-se que as isotermas apresentam comportamento do tipo I na classificação da IUPAC (IUPAC, 1985), o que indica que o carvão é um sólido predominantemente microporoso.

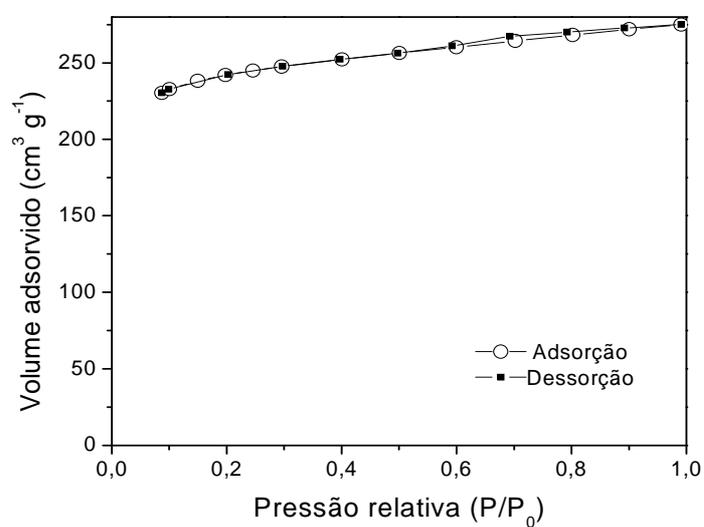


FIGURA 4.3 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO EM CARVÃO ATIVADO 119 CARBOMAFRA[®] A 77,4 K

As características texturais do carvão ativado utilizado neste trabalho encontram-se na Tabela 4.3.

TABELA 4.3 – DADOS DAS CARACTERÍSTICAS TEXTURAIS DO CARVÃO ATIVADO GRANULAR DE CASCA DE COCO CARMOMAFRA® 119

Características	Unidades	Valores	%
Área superficial BET		772	100
Área dos microporos	(m ² g ⁻¹)	735	95,2
Área dos mesoporos		37	4,8
Diâmetro médio dos poros	(Å)	22,1	-
Volume total dos poros		0,425	100
Volume dos microporos	(cm ³ g ⁻¹)	0,371	87,3
Volume dos mesoporos		0,0539	12,7

O carvão ativado 119 Carbomafra® apresenta uma área superficial relativamente elevada (772 m² g⁻¹). Freitas *et al.* (2007) utilizaram o carvão 118-90 da Carbomafra®, com uma área superficial específica BET de 616 m² g⁻¹, para a adsorção de ácidos carboxílicos. López *et al.* (2003) estudaram a adsorção de compostos fenólicos do vinagre em carvão ativado de caroço de azeitona, que teve sua área superficial específica BET aumentada de 791 m² g⁻¹ para 915 m² g⁻¹ por meio de modificação oxidativa. Porém, há carvões que apresentam área BET bem menor que as mencionadas anteriormente, como 171,05 m² g⁻¹ (LATAYE *et al.*, 2008) e 265,96 m² g⁻¹ (SEKAR *et al.*, 2004).

Confirma-se a predominância de microporos no carvão utilizado neste trabalho, porque a área dos microporos (diâmetro menor que 20 Å) representa 95,2 % da área total e a área dos mesoporos (diâmetro entre 20 Å e 500 Å) representa 4,8 %, enquanto que o volume dos microporos representa 87,94 % do volume total e o volume dos mesoporos representa 11,80 %.

Tendo em vista que o diâmetro da molécula de ácido acético é 5,01 Å (CREMASCO, 2008) e que a soma das distâncias entre os átomos da molécula de benzaldeído totaliza, aproximadamente, 17,1252 Å, as moléculas apresentam condições de se encaixarem nos poros, que são constituídos, em sua maioria, de

microporos. Assim, as características geométricas das moléculas reforçam a possibilidade de a adsorção ter ocorrido no interior dos poros conforme indicado pela MEV.

4.2.4 Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A análise FTIR é uma boa ferramenta para analisar os grupamentos funcionais de uma molécula (SKOOG *et al.*, 2001; TENG *et al.*, 2009). Os espectros dos carvões ativados antes e após a adsorção estão exibidos na Figura 4.4.

Em todas as amostras há presença de picos na região 2340-2360 cm^{-1} e na região de 670 cm^{-1} , que corresponde ao dióxido de carbono presente durante a análise (TERZYK, 2001; GARCIA *et al.*, 1998). Também é possível observar a presença de material carbonáceo em todas as amostras, representado pelos picos entre 1530 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} .

No espectro do carvão antes do processo de adsorção (A) o pico na região de 1100 cm^{-1} corresponde a ligações entre carbonos, comuns em materiais à base de carbono (TERZYK, 2001). Observa-se também a presença de picos em 1730 cm^{-1} e 1740 cm^{-1} , característicos de grupamentos hidroxílicos.

No espectro do carvão após adsorção de ácido acético (D) é possível observar picos em 2920 cm^{-1} e 3440 cm^{-1} que não estão presentes nos outros espectros. O formato e a região destes picos são característicos de espectros de ácido acético (GARCIA *et al.*, 1998).

Os espectros FTIR dos carvões confirmam a observação de que o tratamento sob vácuo das amostras diminui a intensidade dos picos característicos de complexos oxigenados, principalmente grupamentos ácidos (PAKULA *et al.*, 2007). Contudo, ainda foi possível detectar a presença do ácido acético.

Não foram detectadas diferenças entre o espectro do carvão ativado antes da adsorção (A) e os espectros do carvão após adsorção do benzaldeído (B) e após a adsorção da mistura dos componentes (C).

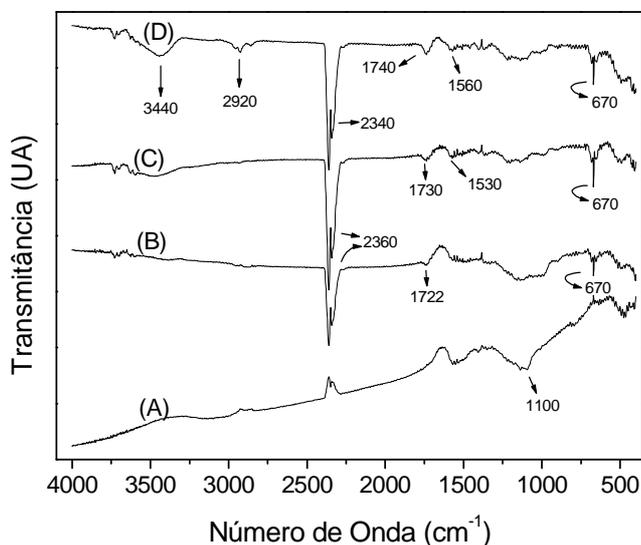


FIGURA 4.4 – ESPECTRO FTIR PARA O CARVÃO ATIVADO ANTES DA ADSORÇÃO (A), APÓS ADSORÇÃO DE BZ (B), APÓS ADSORÇÃO DA MISTURA BZ/HAC (C) E APÓS ADSORÇÃO DE HAC (D)

4.3 QUANTIFICAÇÃO DE BENZALDEÍDO E ÁCIDO ACÉTICO NOS TESTES DE CINÉTICA E ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

No caso da quantificação de benzaldeído, construíram-se 3 curvas de calibração (Figuras 4.5 A, B e C) em diferentes faixas de concentração (Tabela 4.4), devido à grande variação da concentração de benzaldeído considerando as amostras antes e após a adsorção, uma vez que a porcentagem de remoção foi elevada. Apesar de haver linearidade construindo-se uma só curva de 0,02 mg L⁻¹ a 10 mg L⁻¹, o erro percentual entre a concentração experimental e a predita pela curva foi muito maior que 5 % para as concentrações mais baixas. Para as soluções iniciais de benzaldeído com concentrações na faixa de 200 a 900 mg L⁻¹ foi necessário diluir as amostras 100 vezes para possibilitar sua leitura. Não houve necessidade de diluir as amostras após adsorção.

Considerando a quantificação do ácido acético, construiu-se uma curva analítica (Figura 4.5 D). O número de pontos escolhidos (Tabela 4.4) deu-se em virtude de as próprias soluções iniciais dos experimentos de adsorção terem sido utilizadas como padrões. Não houve necessidade de diluir as amostras antes e depois da adsorção.

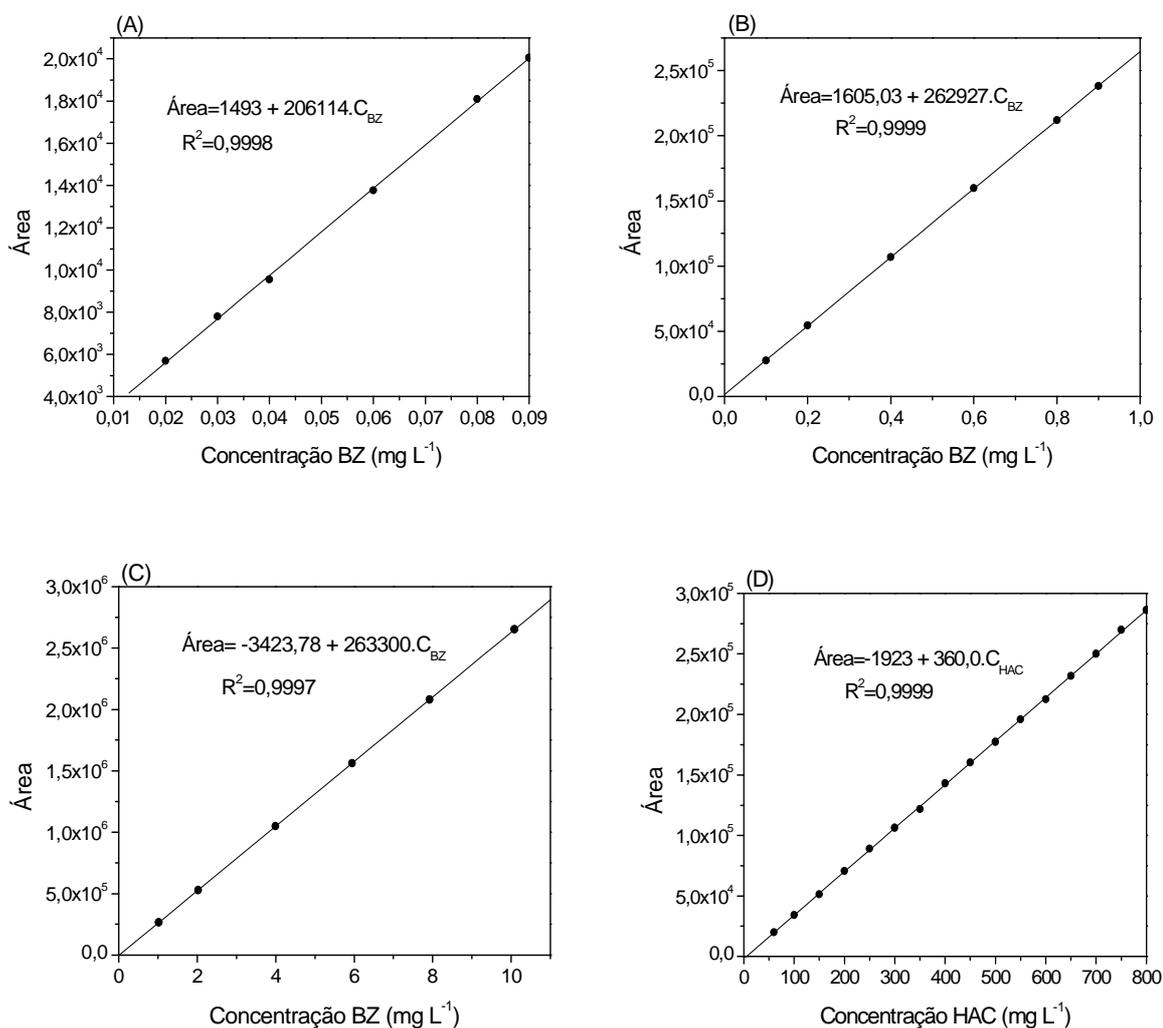


FIGURA 4.5 – EXEMPLOS DE CURVAS ANALÍTICAS PARA A QUANTIFICAÇÃO DE BZ (A, B e C) E HAC (D) NOS TESTES DA CINÉTICA E DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO, POR CROMATOGRAFIA EM FASE LÍQUIDA

TABELA 4.4 – LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO PARA A QUANTIFICAÇÃO DE BZ E HAC POR CROMATOGRÁFIA EM FASE LÍQUIDA

Componente	LD (mg L ⁻¹)	LQ (mg L ⁻¹)	Faixa de concentração (mg L ⁻¹) /	Curva
			Nº de padrões	
Benzaldeído	0,0023	0,0068	0,02-0,09 / 6	A
			0,1-0,9 / 6	B
			1-10 / 6	C
Ácido acético	9,5	29	60-800 / 8 ou 15	D

Quanto à mistura de benzaldeído e ácido acético, houve dificuldades no desenvolvimento de um método para separar ambos os componentes. Por isso, sua quantificação foi realizada da mesma forma que para os componentes puros. Injetou-se a mistura tanto na fase utilizada para a quantificação do benzaldeído quanto na fase utilizada para a quantificação do ácido acético.

Na fase para a quantificação do benzaldeído, o ácido acético saía antes do benzaldeído, mas a separação não era satisfatória para o ácido acético; somente para o benzaldeído. Assim, foi possível quantificar o benzaldeído na mistura sem maiores complicações.

Na fase para a quantificação de ácido acético, quando o mesmo estava misturado com benzaldeído em concentrações iguais, o benzaldeído ficava retido na coluna e começava a sair depois de aproximadamente 1 hora nas amostras após a adsorção, em que a concentração de benzaldeído era baixa, e não interferia na quantificação do ácido acético. No entanto, nas amostras em que a concentração de benzaldeído era crescente e a de ácido acético era decrescente, o benzaldeído começava a sair da coluna depois de cerca de 40 min e interferia na quantificação do ácido acético. Por isso, foi necessário interromper a análise, quando isso ocorria, para efetuar uma limpeza da coluna com 70 % de metanol e 30 % de água Milli-Q por cerca de 30 minutos para a remoção do benzaldeído da coluna.

4.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO BENZALDEÍDO E DO ÁCIDO ACÉTICO

O efeito do tempo de contato na remoção do benzaldeído e do ácido acético por carvão ativado é apresentado na Figura 4.6.

A adsorção do benzaldeído foi quase que instantânea. Nos 10 primeiros minutos de contato com o carvão, a porcentagem de remoção foi de aproximadamente 98 %. Após esse tempo, a remoção de benzaldeído foi lenta e sua concentração residual foi de 0,13 % depois de 1 h (60 min), 0,035 % depois de 6 h (360 min), 0,017 % depois de 17 h (1020 min) e 0,019 % depois de 24 h (1440 min) de tempo de contato. Como a diferença de remoção do benzaldeído entre 6 h e 24 h foi menor que 0,02 % da remoção em 24 h, um tempo de 6 horas foi aceito como o tempo de equilíbrio. Para o ácido acético, o equilíbrio foi atingido em cerca 10 h (600 min).

Enquanto a porcentagem máxima de remoção de benzaldeído foi de 99,98 %, para o ácido acético foi de 36,16 % ($C_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$), indicando a maior afinidade do carvão ativado pelo benzaldeído, o que é desejável do ponto de vista da separação.

Apesar de um tempo de equilíbrio de 6 h para o benzaldeído e de 10 h para o ácido acético, os experimentos de equilíbrio de adsorção foram realizados em um tempo de 16 h para o benzaldeído e de 24 h para o ácido acético por razões práticas.

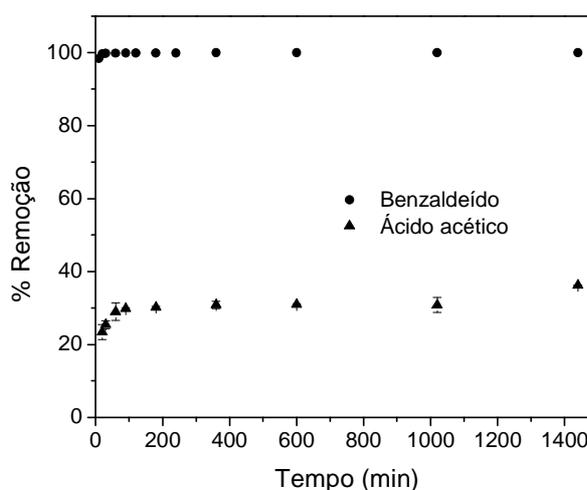


FIGURA 4.6 – EFEITO DO TEMPO DE CONTATO SOBRE A ADSORÇÃO DE BZ E HAC ($C_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 30,0 \text{ }^\circ\text{C}$)

As Figuras 4.7 A e B mostram, respectivamente, um gráfico da quantidade de benzaldeído (BZ) e ácido acético (HAC) adsorvida *versus* tempo de contato a 30,0 °C. Observa-se que a quantidade de soluto adsorvida (q_t) aumenta com o tempo de contato.

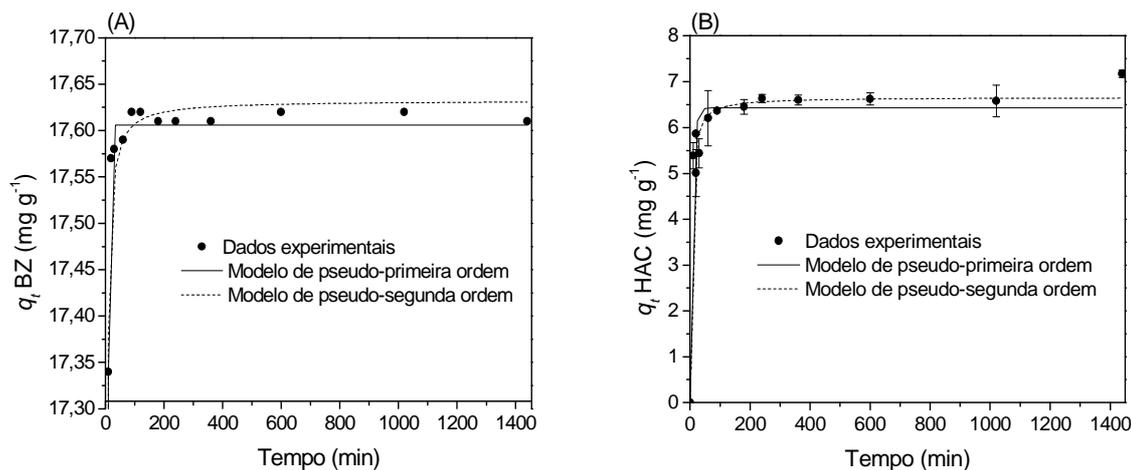


FIGURA 4.7 – COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS EXPERIMENTAIS E OS MODELOS CINÉTICOS PARA A ADSORÇÃO DE BZ (A) E HAC (B) EM CARVÃO ATIVADO 119 CARBOMAFRA® ($C_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 30,0 \text{ °C}$)

As constantes cinéticas e as informações estatísticas referentes aos ajustes dos modelos cinéticos encontram-se na Tabela 4.5 para ambos os componentes.

Os coeficientes de determinação foram baixos para os dois modelos testados na cinética de adsorção do benzaldeído e do ácido acético. Isso mostra uma baixa aplicabilidade dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem em prever o comportamento cinético da adsorção de ambos os componentes em carvão ativado de casca de coco. Porém, é possível observar graficamente uma concordância adequada entre os dados experimentais do benzaldeído e o modelo de pseudo-segunda ordem devido a uma maior suavidade da curva. Os valores estatísticos obtidos para a cinética de adsorção do ácido acético (R^2 , SQE , $\%Em$, s) foram melhores considerando o modelo de pseudo-segunda ordem.

Apesar da baixa aplicabilidade dos modelos cinéticos, valores de q_{eq} similares aos experimentais puderam ser estimados por tais modelos.

TABELA 4.5 - PARÂMETROS CINÉTICOS E ANÁLISE ESTATÍSTICA DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE BZ E HAC EM CARVÃO ATIVADO 119 CARBOMAFRA® ($C_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 30,0 \text{ }^\circ\text{C}$)

Modelos cinéticos	Benzaldeído	Ácido acético	
	$q_{eq}^{exp} (\text{mg g}^{-1})$	19,38	6,525
	$q_{eq}^{cal} (\text{mg g}^{-1})$	$17,61 \pm 0,01$	$6,4 \pm 0,2$
Pseudo-primeira ordem	$k_1 (\text{min}^{-1})$	$0,419 \pm 0,007$	$0,13 \pm 0,02$
	R^2	0,9586	0,9278
	SQE	0,0028	2,880
	s	0,0160	0,5117
	%Em	0,0698	6,265
		$q_{eq}^{cal} (\text{mg g}^{-1})$	$17,63 \pm 0,05$
Pseudo-segunda ordem	$k_2 (\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1})$	$0,40 \pm 0,01$	$0,04 \pm 0,13$
	R^2	0,8790	0,9686
	SQE	0,0082	1,254
	s	0,0273	0,3377
	%Em	0,1126	3,954

4.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DO BENZALDEÍDO E DO ÁCIDO ACÉTICO NOS SISTEMAS MONOCOMPONENTES

Os dados experimentais para a adsorção de benzaldeído (Figura 4.8 A) e ácido acético (Figura 4.8 B) mostram que à medida que a temperatura aumenta a quantidade de soluto adsorvida por massa de adsorvente diminui, indicando que o processo de adsorção é exotérmico.

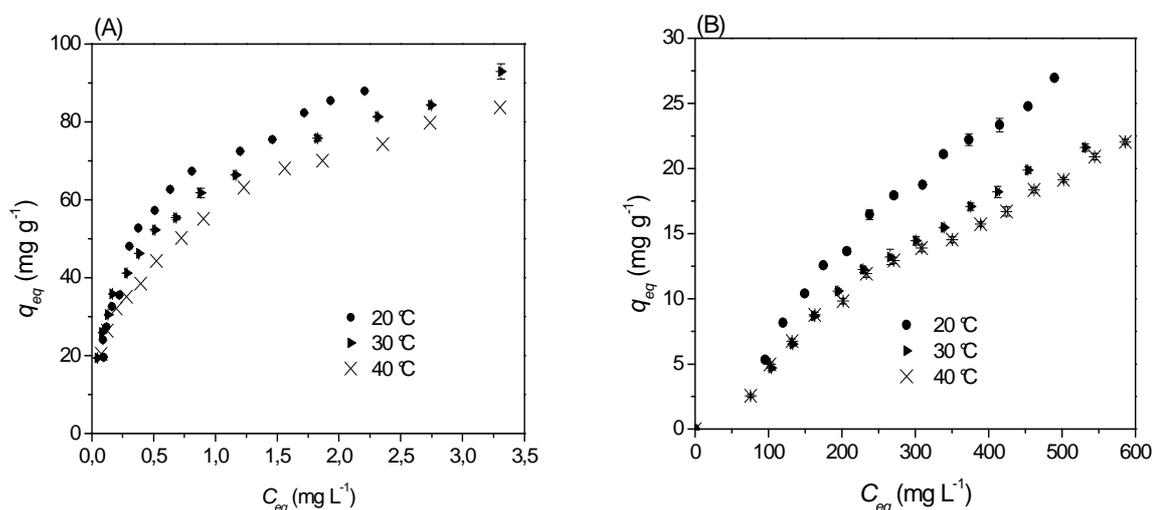


FIGURA 4.8 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE BZ (A) E HAC (B) EM CARVÃO ATIVADO 119 CARBOMAFRA®

As Figuras 4.9 A, B e C e as Figuras 4.10 A, B e C mostram a comparação entre os valores preditos pelos modelos das isotermas de Freundlich e Langmuir e os dados experimentais do equilíbrio de adsorção do benzaldeído e ácido acético, respectivamente.

Os valores estimados dos parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich e os valores da análise estatística para o benzaldeído e o ácido acético são apresentados nas Tabelas 4.6 e 4.7, respectivamente.

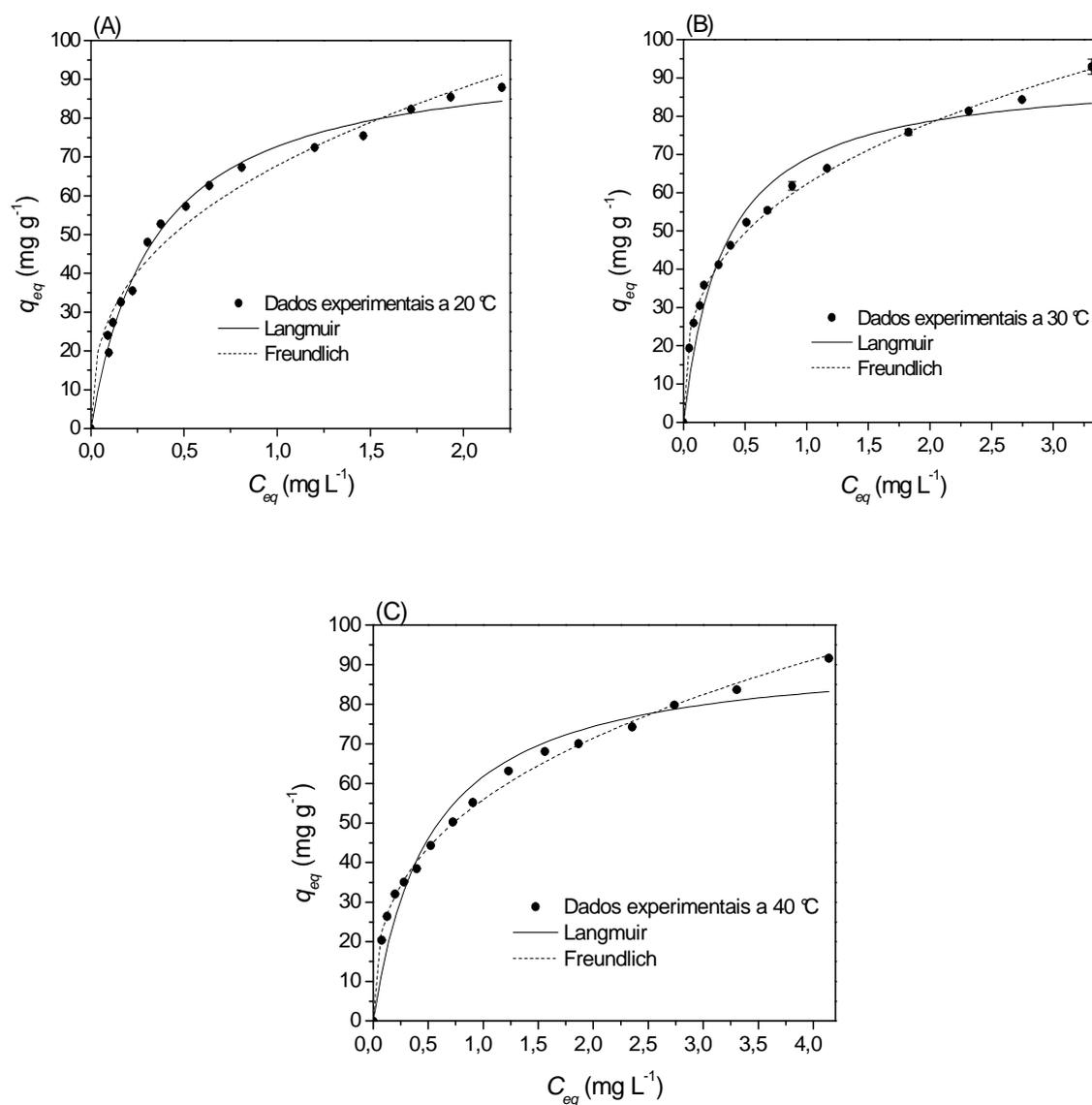


FIGURA 4.9 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES PREDITOS PELOS MODELOS DAS ISOTERMAS DE LANGMUIR E FREUNDLICH E OS DADOS EXPERIMENTAIS DO EQUÍLÍBRIO DE ADSORÇÃO DE BZ EM CARVÃO ATIVADO 119 CARBOMAFRA[®] A 20,0 °C (A), 30,0 °C (B) E 40,0 °C (C)

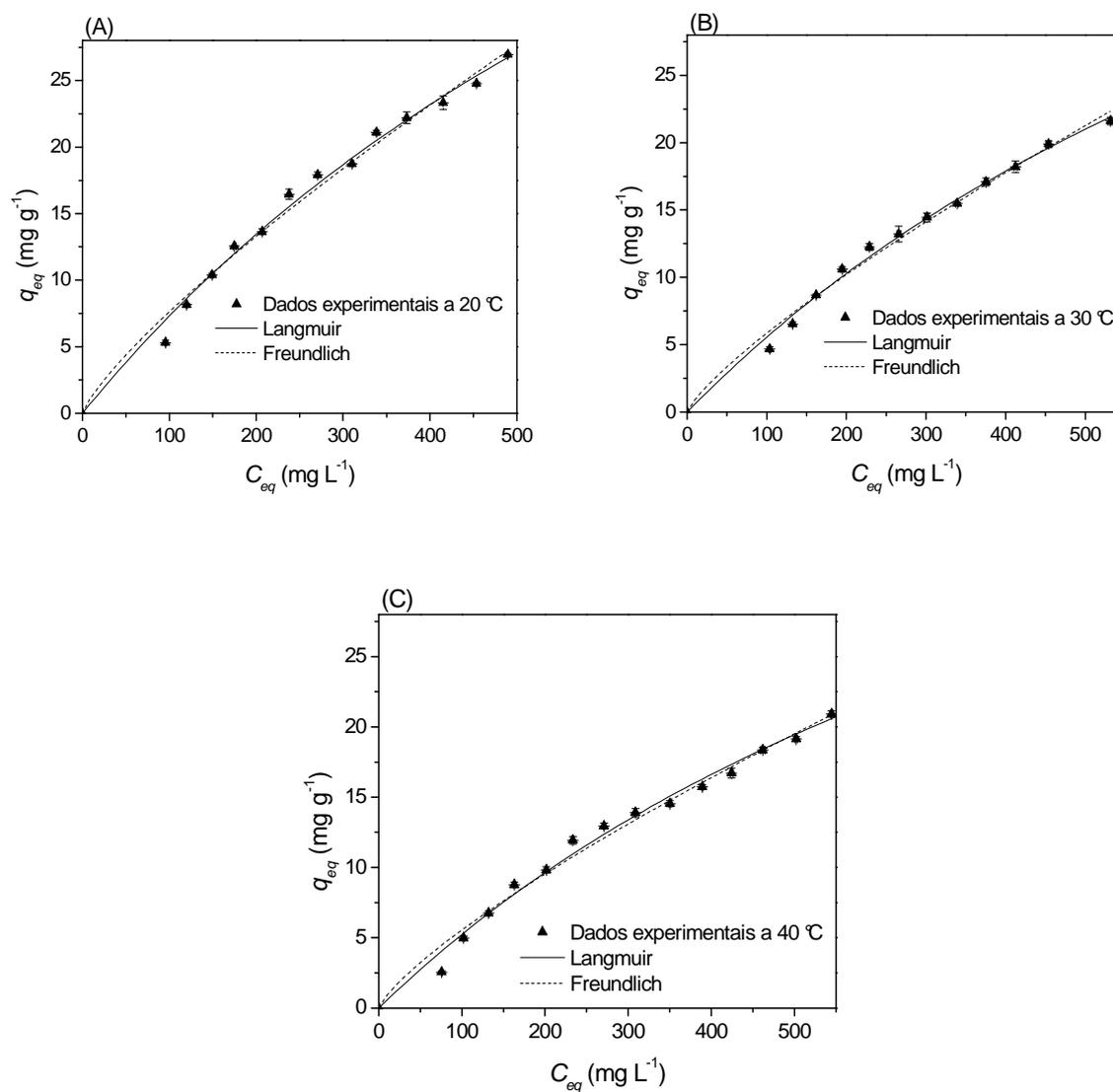


FIGURA 4.10 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES PREDITOS PELOS MODELOS DAS ISOTERMAS DE LANGMUIR E FREUNDLICH E OS DADOS EXPERIMENTAIS DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DE HAC EM CARVÃO ATIVADO 119 CARBOMAFRA[®] A 20,0 °C (A), 30,0 °C (B) E 40,0 °C (C)

TABELA 4.6- PARÂMETROS DAS ISOTERMAS E ANÁLISE ESTATÍSTICA PARA A ADSORÇÃO DE BZ EM CARVÃO ATIVADO

		Benzaldeído		
Modelos de isotermas		20,0 °C	30,0 °C	40,0 °C
Freundlich	$K_F ((\text{mg g}^{-1}) (\text{L mg}^{-1})^{1/n})$	68 ± 1	62,3 ± 0,5	55,9 ± 0,4
	n	2,7 ± 0,2	3,04 ± 0,07	2,83 ± 0,06
	R^2	0,9661	0,9949	0,9954
	SQE	257,9	35,45	31,91
	s	4,292	1,651	1,510
	%Em	9,246	3,412	2,496
Langmuir	$q_{max} (\text{mg g}^{-1})$	97 ± 2	92 ± 4	94 ± 4
	$K_L (\text{L mg}^{-1})$	2,9 ± 0,2	3,0 ± 0,5	1,9 ± 0,3
	R^2	0,9886	0,9453	0,9516
	SQE	86,86	380,7	337,1
	s	2,448	5,411	4,907
	%Em	5,003	11,39	10,31

TABELA 4.7- PARÂMETROS DAS ISOTERMAS E ANÁLISE ESTATÍSTICA PARA A ADSORÇÃO DE HAC EM CARVÃO ATIVADO

		Ácido acético		
Modelos de isotermas		20,0 °C	30,0 °C	40,0 °C
Freundlich	$K_F ((\text{mg g}^{-1}) (\text{L mg}^{-1})^{1/n})$	0,19 ± 0,04	0,1461 ± 0,0310	0,15 ± 0,03
	n	1,25 ± 0,06	1,248 ± 0,056	1,28 ± 0,06
	R^2	0,9828	0,9852	0,9842
	SQE	9,22	4,52	7,50
	s	0,8765	0,6410	0,7321
	%Em	5,965	5,538	8,631
Langmuir	$q_{max} (\text{mg g}^{-1})$	84 ± 12	69 ± 9	61 ± 8
	$K_L (\text{L mg}^{-1})$	0,001 ± 0,000	0,0009 ± 0,0002	0,0009 ± 0,0002
	R^2	0,9889	0,9911	0,9882
	SQE	5,937	2,740	5,634
	s	0,7034	0,4991	0,6344
	%Em	4,939	4,375	7,080

O modelo de Langmuir foi adequado em representar os dados experimentais de equilíbrio do benzaldeído a 20,0 °C, pois apresentou um R^2 maior que 0,98 e um erro médio percentual absoluto de 5 %. Contudo, a 30,0 °C e a 40,0 °C ajustes melhores foram obtidos com o modelo de Freundlich, com R^2 maior que 0,99.

Com relação à adsorção de ácido acético, tanto o modelo de Langmuir quanto o de Freundlich resultaram em um ajuste adequado para as três temperaturas estudadas, com R^2 maior que 0,98. No entanto, como não se atingiu a saturação, pode-se dizer que o melhor modelo neste caso foi o de Freundlich, que é mais adequado para representar faixas de dados experimentais em que não se atinge a saturação.

Ainda, é importante destacar que os valores de K_L , n e K_F foram maiores para o benzaldeído, indicando uma maior afinidade do adsorvente por esse composto (SRIVASTAVA *et al.*, 2009). Assim, a avaliação desses parâmetros indica maior afinidade do carvão ativado pelo benzaldeído. Rajoriya *et al.* (2007) encontraram valores de K_L , n e K_F bem menores para a adsorção de benzaldeído em carvão ativado

granular, o que mostra que o adsorvente utilizado nesse trabalho possuía uma menor afinidade pelo benzaldeído.

Para predizer se a adsorção dos componentes em solução aquosa foi favorável ou não, levou-se em consideração a forma da isoterma de Langmuir. Os valores calculados para R_L (parâmetro de equilíbrio) (Tabela 4.8) no processo de adsorção de benzaldeído em meio aquoso foram quase zero, o que indica que a adsorção é irreversível. Já para o ácido acético os valores calculados para R_L foram menores que 1, o que mostra que a adsorção foi favorável. Todavia, como será mostrado mais adiante na determinação dos parâmetros termodinâmicos, o processo de adsorção do benzaldeído em carvão ativado 119 Carbomafra[®] é físico. Assim, o processo de adsorção desse composto teria que ser reversível e não irreversível como indica o valor de R_L .

O processo de adsorção foi mais favorável para o benzaldeído que para ácido acético, uma vez que a afinidade de adsorção (relação entre as constantes de Langmuir) pelo benzaldeído foi mais de 2000 vezes maior que para o ácido acético (Tabela 4.9).

As Figuras 4.9 e 4.10 mostram claramente que o benzaldeído foi mais adsorvido pelo carvão ativado que o ácido acético. A razão para isso reside no fato de que carvões ativados apresentam maior afinidade por compostos hidrofóbicos como o benzaldeído, que é mais hidrofóbico (solubilidade de 6,95 g por litro de água a 25 °C) (LAMER *et al.*, 1996) que o ácido acético (completamente solúvel em água). As moléculas de ácido acético são mais polares, apresentando uma afinidade maior pela água que as moléculas de benzaldeído.

TABELA 4.8- PARÂMETROS DE EQUILÍBRIO PARA A ADSORÇÃO DE BZ E HAC EM CARVÃO ATIVADO 119 CARBOMAFRA®

Temperatura (°C)	Benzaldeído			Ácido acético		
	K_L (L mg ⁻¹)	C_o (mg L ⁻¹)	R_L	K_L (L mg ⁻¹)	C_o (mg L ⁻¹)	R_L
20,0	2,949	882,5	0,0004	0,0010	759,2	0,5802
30,0	3,011	933,1	0,0004	0,0009	748,1	0,6027
40,0	1,937	921,2	0,0006	0,0009	806,9	0,5668

TABELA 4.9- VALORES DAS AFINIDADES DA ADSORÇÃO DO BZ EM RELAÇÃO AO HAC EM CARVÃO ATIVADO 119 CARBOMAFRA®

Temperatura (°C)	20,0	30,0	40,0
Afinidade de adsorção do benzaldeído em relação ao ácido acético	3095	3417	2045

4.6 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DA ADSORÇÃO DE BENZALDEÍDO E DE ÁCIDO ACÉTICO

Para a determinação dos parâmetros termodinâmicos da adsorção de benzaldeído e de ácido acético, os dados a 20,0 °C, 30,0 °C e 40,0 °C de quantidade adsorvida no equilíbrio (q_{eq}) em mg g⁻¹ foram convertidos em mol g⁻¹ e os dados da concentração no equilíbrio (C_{eq}) em mg L⁻¹ foram convertidos para mol mL⁻¹. Para isso, considerou-se a massa molar do benzaldeído como 106,1219 g mol⁻¹ e a do ácido acético como 60,0520 g mol⁻¹.

Os valores das constantes de equilíbrio (K_E) do processo de adsorção do benzaldeído e do ácido acético, isto é, as constantes de distribuição do soluto entre as fases líquida e sólida no equilíbrio, encontram-se nas Tabelas 4.10 e 4.11, respectivamente.

TABELA 4.10- AJUSTES LINEARES DE $\ln(q_{eq}/C_{eq})$ EM FUNÇÃO DE q_{eq} E VALORES DE K_E PARA A ADSORÇÃO DE BZ

Temperatura (°C)	Temperatura (K)	Equação da reta	K_E
20,0	293,15	$\ln \frac{q_{eq}}{C_{eq}} = -2888.q_{eq} + 13,07$	486991
30,0	303,15	$\ln \frac{q_{eq}}{C_{eq}} = -4019.q_{eq} + 13,54$	758426
40,0	313,15	$\ln \frac{q_{eq}}{C_{eq}} = -3684.q_{eq} + 13,02$	449549

TABELA 4.11- AJUSTES LINEARES DE $\ln(q_{eq}/C_{eq})$ EM FUNÇÃO DE q_{eq} E VALORES K_E PARA A ADSORÇÃO DE HAC

Temperatura (°C)	Temperatura (K)	Equação da reta	K_E
20,0	293,15	$\ln \frac{q_{eq}}{C_{eq}} = -475,9.q_{eq} + 4,268$	71,41
30,0	303,15	$\ln \frac{q_{eq}}{C_{eq}} = -638,9.q_{eq} + 4,007$	54,96
40,0	313,15	$\ln \frac{q_{eq}}{C_{eq}} = -617,5.q_{eq} + 3,904$	49,62

A partir dos valores de K_E e das temperaturas em Kelvin, calculou-se os valores de ΔG_{ads} (Tabela 4.12) pela equação 2.36 (Seção 2.5.9).

Para o cálculo de ΔH_{ads} e ΔS_{ads} utilizou-se a equação 2.38 (Seção 2.5.9). Construiu-se um gráfico de $\ln(K_E)$ em função de $1/T$ (Figuras 4.11 A e B) e efetuou-se uma regressão linear. Pela reta obtida foram calculados os valores de ΔH_{ads} e ΔS_{ads} (Tabela 4.12).

TABELA 4.12- VALORES DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS PARA A ADSORÇÃO DE BZ E HAC EM CARVÃO ATIVADO 119 CARBOMAFRA®

Temperatura (°C)	Benzaldeído			Ácido acético		
	ΔG_{ads} (kJ mol ⁻¹)	ΔH_{ads} (kJ mol ⁻¹)	ΔS_{ads} (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG_{ads} (kJ mol ⁻¹)	ΔH_{ads} (kJ mol ⁻¹)	ΔS_{ads} (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
20,0	-31,86	-1,644	104,4	-10,40	-13,95	-12,31
30,0	-34,13	-	-	-10,10	-	-
40,0	-33,89	-	-	-10,17	-	-

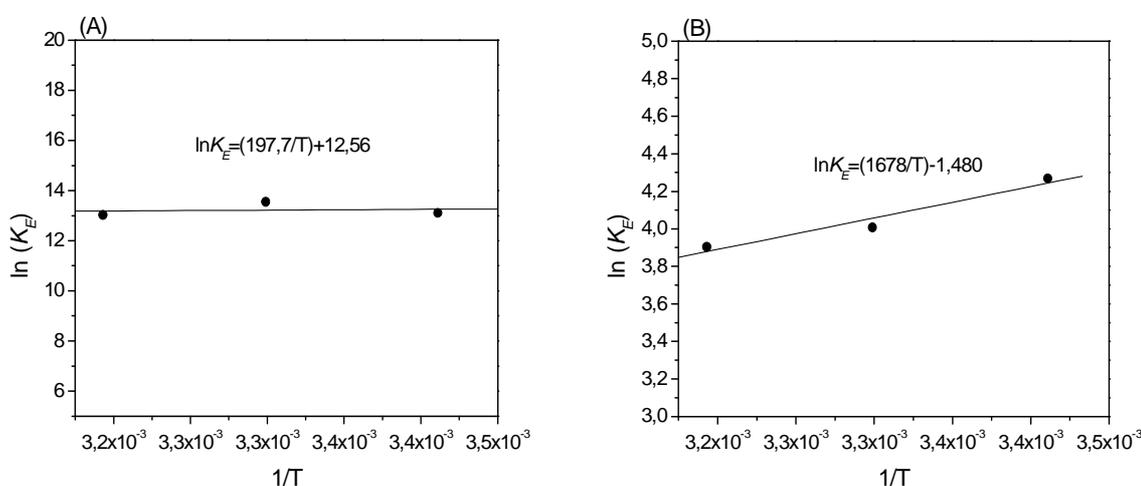


FIGURA 4.11 – GRÁFICOS DE VAN'T HOFF PARA A ADSORÇÃO DE BZ (A) E HAC (B) EM CARVÃO ATIVADO 119 CARBOMAFRA®.

Os valores de ΔG_{ads} foram negativos, tanto para a adsorção do benzaldeído quanto para a adsorção do ácido acético, o que indica a espontaneidade do processo adsorptivo em ambos os casos.

Valores negativos de ΔG_{ads} acompanhados de um valor positivo para ΔS_{ads} , como pode ser observado no caso do benzaldeído, indica que o processo de adsorção desse componente em carvão ativado 119 Carbomafra® é espontâneo e o carvão apresenta afinidade pelo benzaldeído. Tal afinidade é esperada uma vez que carvões têm mais afinidade pela adsorção de compostos com caráter predominantemente hidrofóbico, como o benzaldeído, que apresenta um anel aromático (apolar) e uma carbonila que confere uma pequena polaridade.

Valores negativos para ΔH_{ads} confirmam a natureza exotérmica do processo para ambos os componentes, confirmando o comportamento observado na Figura 4.8, em que é possível notar uma diminuição na quantidade adsorvida com o aumento da temperatura. Além disso, um valor para ΔH_{ads} menor que -40 kJ mol^{-1} indica que a adsorção é física para o benzaldeído e para o ácido acético (ERBIL, 2006). É esperado que ocorra fisiossorção para o benzaldeído, porque suas moléculas não são ionizáveis, apresentando-se na forma neutra, mesmo com variações no pH. Além disso, sua adsorção por carvão ativado envolve, principalmente, ligações de hidrogênio e interações de dispersão (DUMAN e AYRANCI, 2006). Já em relação ao ácido acético, suas moléculas podem se dissociar em solução aquosa com possibilidade de ocorrerem reações com sítios básicos presentes na superfície do carvão. No entanto, a modelagem termodinâmica mostrou que a adsorção do ácido acético não é química, conforme já destacado.

O cálculo de ΔS_{ads} indica que, na adsorção do benzaldeído, o grau de randomicidade aumenta na região interfacial sólido/fluido, enquanto que diminui no processo de adsorção do ácido acético.

Rajoriya *et al.* (2007) também concluíram que o processo de adsorção de benzaldeído em carvão ativado granular é espontâneo e exotérmico. No entanto, o ΔS_{ads} assumiu um valor negativo, indicando um aumento do grau de organização das moléculas de benzaldeído na região interfacial sólido/fluido. Freitas *et al.* (2007) estudaram a adsorção de ácido acético, propiônico e butírico e concluíram que a adsorção dos 3 componentes foi espontânea e exotérmica. Todavia, o valor de ΔS_{ads} encontrado para o ácido acético foi positivo, ou seja, contrário ao encontrado neste trabalho. Isso indica que o ácido acético estava em uma condição de maior randomicidade no estado adsorvido que em solução. A diferença em relação aos valores de ΔS_{ads} obtidos neste trabalho pode ser explicada pela utilização de um carvão ativado diferente.

Vale destacar que para ocorrer uma quimiossorção o valor de ΔS_{ads} deve ser negativo. No entanto, esse fenômeno requer um ΔH_{ads} na faixa de -40 kJ mol^{-1} a $-1000 \text{ kJ mol}^{-1}$, ou seja, valores maiores que os esperados para a fisiossorção (ERBIL, 2006).

Por esta razão, não se pode afirmar que o fenômeno envolvido na adsorção de ácido acético foi quimiossorção.

4.6.1 Determinação do Calor Isostérico de Adsorção do Benzaldeído e do Ácido Acético

Os isosteres para o cálculo do calor isostérico de adsorção (ΔH_{st}) do benzaldeído e do ácido acético são mostrados nas Figuras 4.12 A e B. Os valores escolhidos arbitrariamente, dentro da faixa experimental, para q_{eq} foram 30 mg g^{-1} , 55 mg g^{-1} e 80 mg g^{-1} para o benzaldeído e 5 mg g^{-1} , 10 mg g^{-1} e 15 mg g^{-1} para o ácido acético.

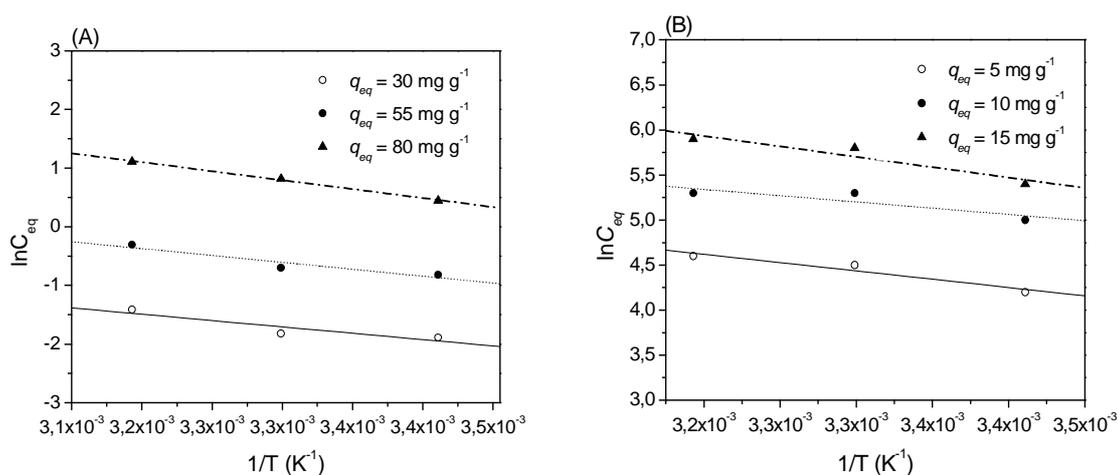


FIGURA 4.12 – ISOSTERES DE ADSORÇÃO PARA A DETERMINAÇÃO DO CALOR ISOSTÉRICO DE ADSORÇÃO DE BZ (A) E HAC (B) EM CARVÃO ATIVADO 119 CARBOMAFRA[®]

Para cada gráfico de $\ln C_{eq}$ em função de $1/T$, referente a uma cobertura de superfície, ajustou-se uma reta. Por meio do coeficiente angular de cada reta calculou-se o ΔH_{st} correspondente a cada q_{eq} (Tabela 4.13).

TABELA 4.13- VALORES DE ΔH_{st} PARA A ADSORÇÃO DE BZ E HAC

Componente	Cobertura de superfície (mg g ⁻¹)	Equação da reta	R ²	ΔH_{st} (kJ kg ⁻¹)
Benzaldeído	30	$\ln C_{eq} = -2175.(1/T) + 5,472$	0,9976	-170,4
	55	$\ln C_{eq} = -2343.(1/T) + 7,124$	0,9051	-183,5
	80	$\ln C_{eq} = -3055.(1/T) + 10,88$	0,9979	-239,4
Ácido acético	5	$\ln C_{eq} = -1661.(1/T) + 9,897$	0,8916	-230,0
	10	$\ln C_{eq} = -1795.(1/T) + 11,11$	0,9033	-248,5
	15	$\ln C_{eq} = -1952.(1/T) + 12,13$	0,9151	-270,3

O ΔH_{st} variou com a cobertura de superfície (Figuras 4.13 A e B), o que indica que a superfície do adsorvente é energeticamente heterogênea. Além disso, o calor isostérico de adsorção aumentou com a quantidade adsorvida, sugerindo a ocorrência de interações laterais positivas entre as moléculas adsorvidas, o que depende do tamanho, da configuração e da conformação das moléculas e de características superficiais do adsorvente (DO, 1998; ERTO *et al.*, 2010). Resultados similares foram obtidos em outros trabalhos que utilizaram carvão ativado (ERTO *et al.*, 2010; LATAYE *et al.*, 2008), mas com uma diminuição do ΔH_{st} , indicando interações laterais negativas entre as moléculas adsorvidas.

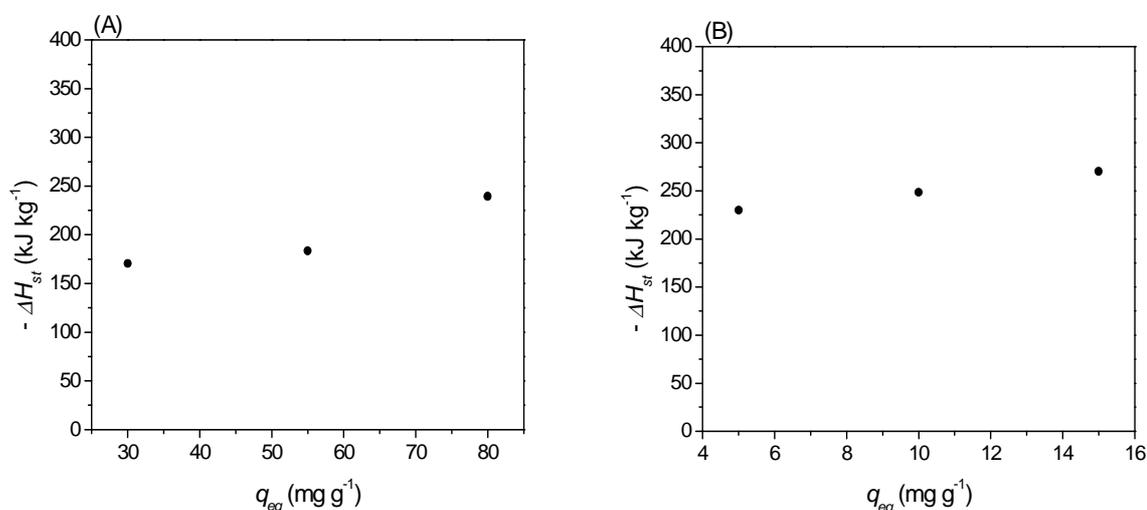


FIGURA 4.13 – VARIAÇÃO DO ΔH_{st} PARA A ADSORÇÃO DE BZ (A) E HAC (B) EM FUNÇÃO DA COBERTURA DE SUPERFÍCIE

4.7 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DA MISTURA DE BENZALDEÍDO E ÁCIDO ACÉTICO EM CONCENTRAÇÕES IGUAIS

A escolha da temperatura de 20,0 °C para os testes de adsorção nos sistemas binários, tanto na mistura 1:1 quanto na mistura com $C_T = 100 \text{ mg L}^{-1}$, baseou-se no fato de os melhores resultados terem sido alcançados nesta temperatura para os sistemas monocomponentes.

Para a isoterma a 20,0 °C construída a partir da mistura 1:1 de benzaldeído (BZ) e ácido acético (HAC) houve uma diminuição na quantidade adsorvida de benzaldeído e de ácido acético em relação às isotermas para os sistemas monocomponentes a 20,0 °C (Figuras 4.14 A e B). No entanto, analisando a porcentagem de remoção, essa diminuição não foi significativa para o benzaldeído, porque para as duas isotermas a porcentagem de remoção foi maior que 99 %. Já para o ácido acético a maior porcentagem de remoção para o sistema monocomponente foi de aproximadamente 42 % e para o componente misturado com o benzaldeído foi de aproximadamente 35 %.

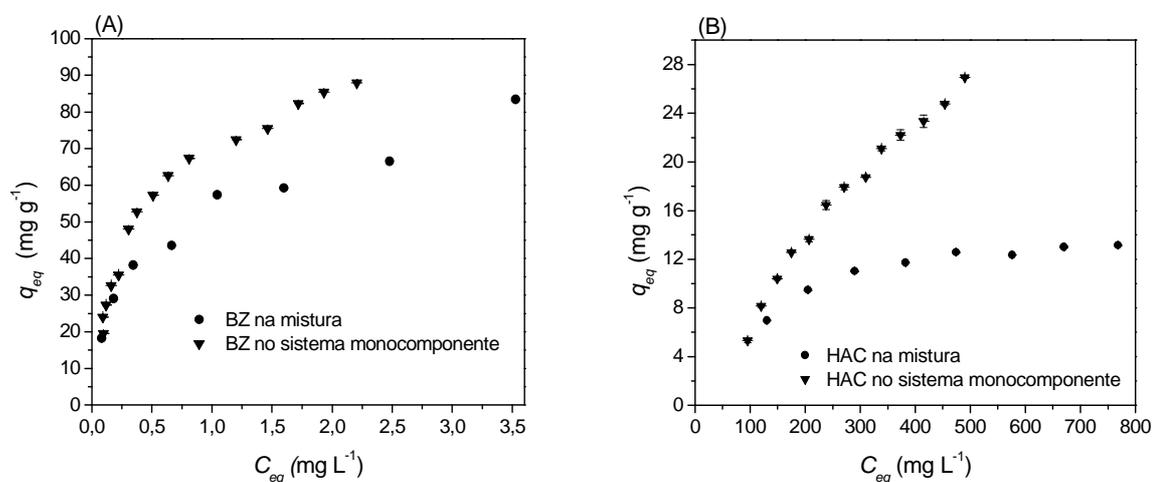


FIGURA 4.14 – SOBREPOSIÇÃO DAS ISOTERMAS DO BZ (A) E DO HAC (B) NA MISTURA 1:1 E DOS DADOS PARA OS SISTEMAS MONOCOMPONENTES A 20,0 °C

Fica claro que um componente interfere na adsorção do outro, mas a influência do benzaldeído sobre a adsorção do ácido acético é mais marcante. Isso pode ser explicado pela maior tendência de adsorção do benzaldeído devida à sua maior hidrofobicidade.

4.7.1 Modelos de Isotermas de Langmuir e de Freundlich (Mistura 1:1)

As Figuras 4.15 A e B apresentam os ajustes dos modelos de Langmuir e Freundlich para os dados experimentais da adsorção do sistema binário benzaldeído/ácido acético na concentração 1:1.

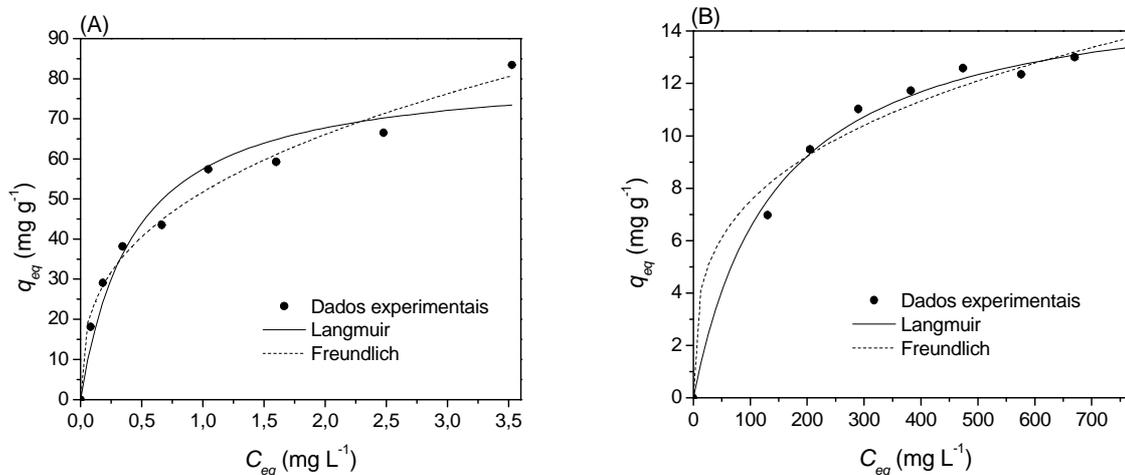


FIGURA 4.15 – AJUSTES DOS MODELOS DE LANGMUIR E FREUNDLICH AOS DADOS EXPERIMENTAIS DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DE BZ (A) E HAC (B) EM CARVÃO ATIVADO, NA MISTURA 1:1

Os valores estimados dos parâmetros das isotermas de Langmuir e de Freundlich e a análise estatística dos ajustes para a adsorção da mistura de benzaldeído e ácido acético na concentração 1:1 são apresentados na Tabela 4.14.

A partir dos dados apresentados na Tabela 4.14 é possível observar que o modelo de Langmuir foi o que melhor ajustou-se aos dados do equilíbrio de adsorção do ácido acético. Já para a adsorção do benzaldeído o modelo de Freundlich teve maior êxito em representar os dados experimentais. Isso pode ser observado graficamente na Figura 4.15.

A relação entre a capacidade máxima de adsorção do sistema multicomponente e do sistema monocomponente para o benzaldeído ($q_{max,multi}/q_{max,mono} = 0,8478$) indica que sua adsorção é desfavorecida pela presença de ácido acético. A adsorção do ácido acético é desfavorecida mais pronunciadamente pela presença do benzaldeído ($q_{max,multi}/q_{max,mono} = 0,1893$). Além disso, os valores de K_L e K_F são maiores para a adsorção do benzaldeído, o que deixa clara a maior afinidade do carvão pelo benzaldeído.

TABELA 4.14- PARÂMETROS DE LANGMUIR E FREUNDLICH E ANÁLISE ESTATÍSTICA PARA A ADSORÇÃO DA MISTURA BZ/HAC 1:1 EM CARVÃO ATIVADO

Modelos de isothermas	20,0 °C		
	Benzaldeído	Ácido acético	
Freundlich	$K_F ((\text{mg g}^{-1}) (\text{L mg}^{-1})^{1/n})$	52 ± 1	1,9 ± 0,5
	n	2,8 ± 0,2	3,4 ± 0,5
	R ²	0,9758	0,9005
	SQE	76,56	3,121
	s	3,307	0,6677
	%Em	6,527	5,426
Langmuir	$q_{max} (\text{mg g}^{-1})$	83 ± 6	15,9 ± 0,5
	$K_L (\text{L mg}^{-1})$	2,3 ± 0,6	0,007 ± 0,001
	R ²	0,9259	0,9711
	SQE	234,1	0,9057
	s	5,783	0,3597
	%Em	11,39	2,953

4.7.2 Modelos de Isothermas para Sistemas Binários (Mistura 1:1)

Para os ajustes que se seguem foram utilizados os parâmetros das isothermas de Langmuir e Freundlich calculados a partir dos dados de adsorção de benzaldeído e de ácido acético, presentes individualmente em solução, ou seja, para os sistemas monocomponentes. Somente para o cálculo do fator de capacidade no modelo P-fator foi necessário utilizar, além dos parâmetros para os sistemas monocomponentes, o q_{max} para o sistema multicomponente.

Os modelos que apresentam caráter plenamente preditivo são os seguintes: Langmuir estendido, Langmuir estendido modificado e Freundlich-Langmuir. Os outros modelos não são preditivos, porque, mesmo com a utilização de parâmetros de Langmuir e Freundlich dos sistemas monocomponentes, dependem do ajuste de parâmetros a partir dos dados do sistema binário. As equações utilizadas para os ajustes encontram-se nas Seções 2.5.6.3 a 2.5.6.9.

As comparações entre os dados experimentais do sistema binário benzaldeído/ácido acético (concentração 1:1) e os valores calculados pelos modelos Langmuir estendido (LE), Langmuir estendido modificado (LEM), Freundlich-Langmuir (F-L), Freundlich estendido com 5 parâmetros (FE5P), Sheindorf-Rebuhn-Sheintuch (SRS), Fator de interação (FI) e P-fator (P-F) são mostradas nas FIGURAS 4.16 A e B para o benzaldeído e o ácido acético, respectivamente. A Tabela 4.16 apresenta as informações estatísticas relacionadas aos ajustes.

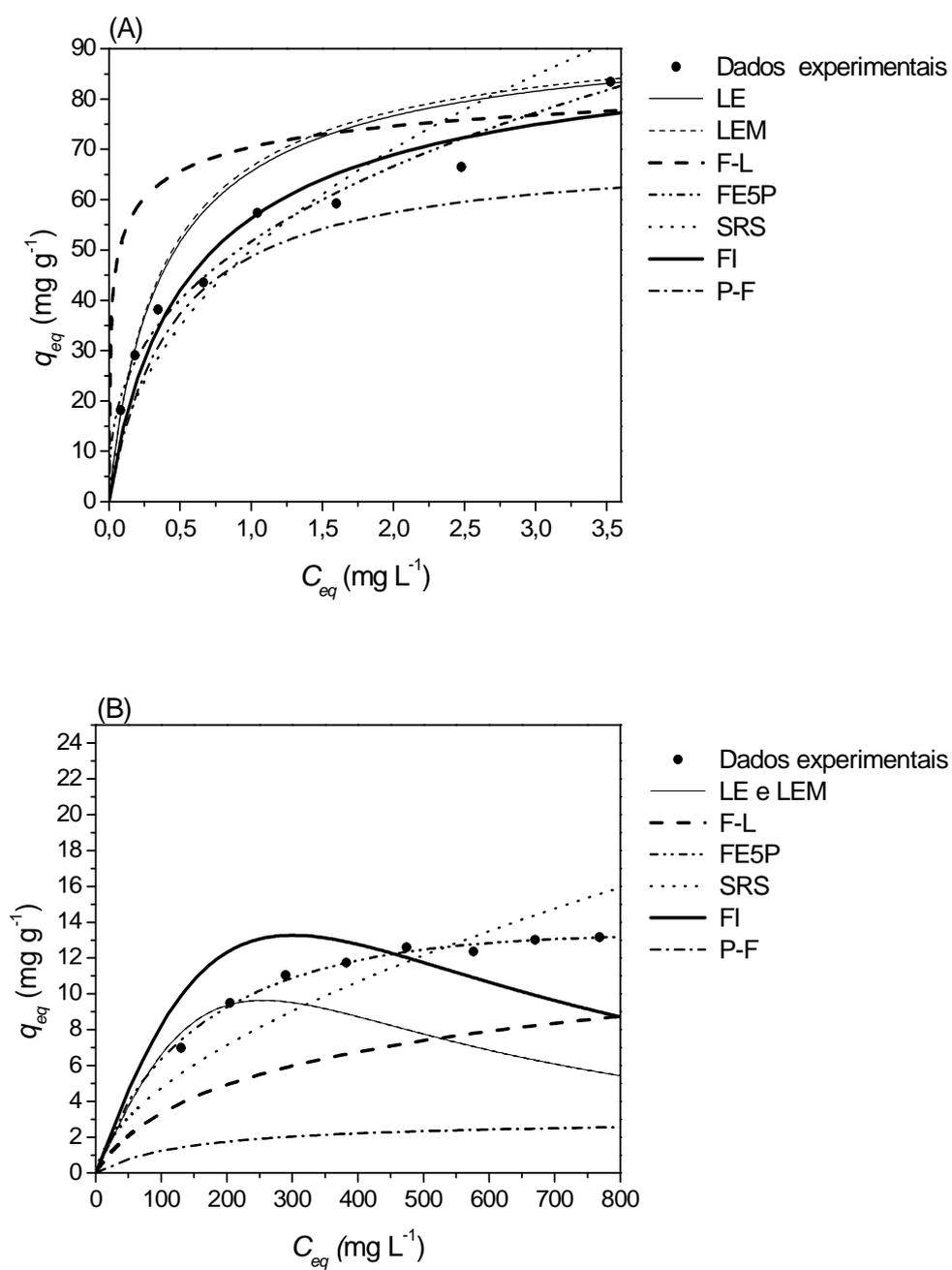


FIGURA 4.16 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES PREDITOS PELOS MODELOS TESTADOS E OS DADOS EXPERIMENTAIS DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DE BZ (A) E HAC (B), NA MISTURA 1:1

TABELA 4.15- AJUSTES PARA A ADSORÇÃO DO SISTEMA BINÁRIO BZ/HAC 1:1

Modelos de isothermas		Benzaldeído	Ácido acético
Langmuir estendido	<i>SQE</i>	664,2	164,5
	<i>s</i>	9,741	4,848
	<i>%Em</i>	14,01	28,53
Langmuir estendido modificado	<i>SQE</i>	771,8	164,5
	<i>s</i>	10,50	4,848
	<i>%Em</i>	15,30	28,53
Freundlich-Langmuir	<i>SQE</i>	3599	640,4
	<i>s</i>	22,28	9,565
	<i>%Em</i>	58,52	77,66
Freundlich estendido com 5 parâmetros	<i>SQE</i>	72,54	0,5030
	<i>s</i>	3,219	0,2681
	<i>%Em</i>	5,977	1,978
	R^2	0,9770	0,9840
	b_{11}	-0,8779	-
	a_{12}	17770	-
	b_{12}	-1,793	-
	b_{22}	-	-0,9293
	a_{21}	-	0,0037
SRS	β_{ij}	0,0014	24350
	<i>SQE</i>	489,6	19,77
	<i>s</i>	8,363	1,681
	<i>%Em</i>	17,48	14,02
P-fator	P_i	1,180	5,283
	<i>SQE</i>	234,1	690,9
	<i>s</i>	5,783	3,079
	<i>%Em</i>	11,39	81,00
Fator de interação	η_i	1,407	0,8101
	<i>SQE</i>	203,5	64,40
	<i>s</i>	5,392	3,057
	<i>%Em</i>	12,19	23,01

Os modelos de Langmuir estendido e Langmuir estendido modificado foram eficazes em representar os dados experimentais apenas para concentrações mais baixas de benzaldeído e ácido acético. Para concentrações mais altas de ambos os componentes esses modelos mostraram-se ineficientes, o que pode ser explicado pelo fato de estarem ocorrendo diferentes processos de interação entre os adsorvatos e não somente competição. Em concentrações mais altas de ambas as substâncias esses modelos prevêem maiores valores de q_{eq} para o benzaldeído e menores valores para o ácido acético.

Pela observação das Figuras 4.16 A e B e dos dados da Tabela 4.15 é possível notar que o modelo Freundlich-Langmuir não se ajustou adequadamente aos dados experimentais de ambos os componentes, o que se explica pelo fato de esse modelo ser empírico, não apresentando uma fundamentação teórica apropriada.

O modelo Freundlich estendido com 5 parâmetros representou os dados experimentais, tanto do benzaldeído quanto do ácido acético, com maior êxito que todos os outros modelos. Isso é justificado pelo grande número de parâmetros ajustáveis da equação deste modelo.

Em relação ao modelo SRS, pode-se observar que o ajuste foi adequado para ambos os componentes. Esse modelo tem um diferencial, pois leva em consideração a competição entre os compostos, que pode ser analisada a partir do parâmetro ajustável β . É possível observar na Tabela 4.15 que β_{12} é muito menor que β_{21} , o que mostra que o benzaldeído interfere muito mais na adsorção do ácido acético que o contrário.

O modelo Fator de interação representou bem os dados experimentais do equilíbrio de adsorção do benzaldeído, mas não previu satisfatoriamente o comportamento do equilíbrio de adsorção do ácido acético, com um erro percentual médio absoluto de 39,29 %. Isso pode ser devido a complexas interações entre os adsorvatos e deles com o adsorvente, que o modelo não é capaz de prever.

Tanto graficamente (Figuras 4.16 A e B) quanto em termos de informações estatísticas (Tabela 4.15) é possível observar que o modelo P-fator representou mais satisfatoriamente os dados experimentais para a adsorção de benzaldeído que para a adsorção do ácido acético. Isso pode estar relacionado ao fato de esse modelo levar em consideração a capacidade de adsorção do modelo de Langmuir ajustado aos

dados do sistema binário. O valor do parâmetro q_{max} para o benzaldeído no sistema monocomponente (97 mg g^{-1}) (Tabela 4.6) foi mais condizente com o calculado para o sistema binário (83 mg g^{-1}) que no caso do ácido acético, para o qual o valor de q_{max} foi de 84 mg L^{-1} (Tabela 4.7) comparado com $15,9 \text{ mg g}^{-1}$ (Tabela 4.14). Por isso, o modelo P-fator subestimou a quantidade adsorvida de ácido acético (Figura 4.16 B), resultando em um ajuste inadequado aos dados experimentais desse componente, com um erro percentual médio absoluto de 81 % (Tabela 4.15).

4.7.3 Outra Abordagem para o Modelo FE5P (Mistura 1:1)

Para os ajustes feitos a seguir todos os parâmetros foram calculados a partir dos dados experimentais da adsorção da mistura benzaldeído/ácido acético na proporção 1:1, ou seja, não foram utilizados os parâmetros da isoterma de Freundlich calculados para a adsorção dos sistemas monocomponentes.

As comparações entre os dados experimentais e os valores calculados pelo modelo de Freundlich Estendido com 5 Parâmetros são mostradas nas Figuras 4.17 A e B.

É possível observar que o ajuste ao modelo de Freundlich estendido com 5 parâmetros utilizando-se os parâmetros de Freundlich obtidos para os sistemas monocomponentes (Tabela 4.15) não apresentou diferença significativa em comparação com o ajuste em que todos os parâmetros foram ajustados aos dados do sistema binário (Tabela 4.16). As duas formas de ajuste mostraram-se satisfatórias, o que é esperado pelo grande número de parâmetros ajustáveis.

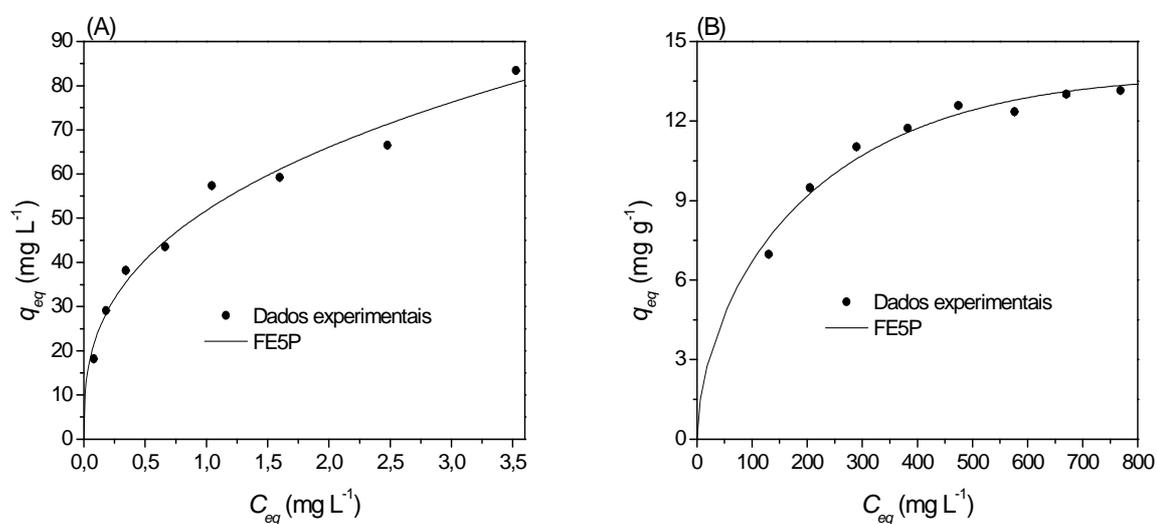


FIGURA 4.17 – AJUSTES DO MODELO FE5P AOS DADOS EXPERIMENTAIS DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DA MISTURA DE BZ (A) E HAC (B) (PROPORÇÃO 1:1) EM CARVÃO ATIVADO

TABELA 4.16- INFORMAÇÕES DO AJUSTE DO MODELO FE5P PARA A ADSORÇÃO DO SISTEMA BINÁRIO BZ/HAC 1:1 EM CARVÃO ATIVADO

Modelo de isoterma		Benzaldeído	Ácido acético
Freundlich estendido com 5 parâmetros	SQE	76,56	0,8552
	s	3,307	0,3495
	$\%Em$	6,527	2,697
	R^2	0,9758	0,9727
	n_i	2,838	1,800
	$K_{F,i}$	51,76	0,5524
	b_{11}	10,39	-
	b_{12}	-69,01	-
	a_{12}	-8,454	-
	b_{22}	-	-0,0172
	b_{21}	-	0,5252
a_{21}	-	0,3233	

Além do exposto anteriormente, é importante destacar que os parâmetros de Freundlich estimados pelo modelo FE5P diferiram mais para a adsorção de ácido acético que para a adsorção de benzaldeído, quando comparados com os parâmetros estimados para os sistemas monocomponentes pelo modelo de Freundlich (Tabela 4.17). Isso pode ter acontecido pelo fato de o carvão ter maior afinidade pelo benzaldeído. Assim, a influência do benzaldeído sobre a adsorção do ácido acético foi mais forte, modificando sobremaneira o comportamento da isoterma de adsorção do ácido acético no sistema binário 1:1 em relação ao sistema monocomponente.

TABELA 4.17- DIFERENÇAS PERCENTUAIS ENTRE OS PARÂMETROS DO MODELO DE FREUNDLICH PARA OS SISTEMAS MONOCOMPONENTES E OS PARÂMETROS ESTIMADOS PELO MODELO FE5P PARA A ADSORÇÃO DO SISTEMA BINÁRIO 1:1

	Benzaldeído	Ácido acético
$n_{1,mono}$	2,669	1,249
$n_{1,multi}$	2,838	1,800
<i>Diferença % em módulo</i>	6,332	44,12
$K_{F,mono}$	67,79	0,1908
$K_{F,multi}$	51,76	0,5524
<i>Diferença % em módulo</i>	23,65	189,5

4.8 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DA MISTURA DE BENZALDEÍDO E ÁCIDO ACÉTICO COM CONCENTRAÇÃO TOTAL DE 1000 mg L⁻¹

Para a isoterma a 20,0 °C construída a partir da mistura de benzaldeído (BZ) e ácido acético (HAC) com $C_T = 1000 \text{ mg L}^{-1}$ houve uma sensível diminuição na quantidade adsorvida de benzaldeído em relação à isoterma para o benzaldeído considerando o sistema monocomponente a 20,0 °C (Figura 4.18 A). Além disso, a quantidade de benzaldeído adsorvida foi um pouco maior para a mistura dos componentes com $C_T = 1000 \text{ mg L}^{-1}$ que para a mistura dos componentes em proporções iguais (Figura 4.18 A). Porém, analisando a porcentagem de remoção, as diferenças não foram significativas, uma vez que para as três isotermas a porcentagem

de remoção foi superior a 99 %. É possível observar ainda, que o comportamento das três isothermas é coincidente na região de baixas concentrações de benzaldeído, enquanto que difere na região de concentrações mais altas (Figura 4.18 A).

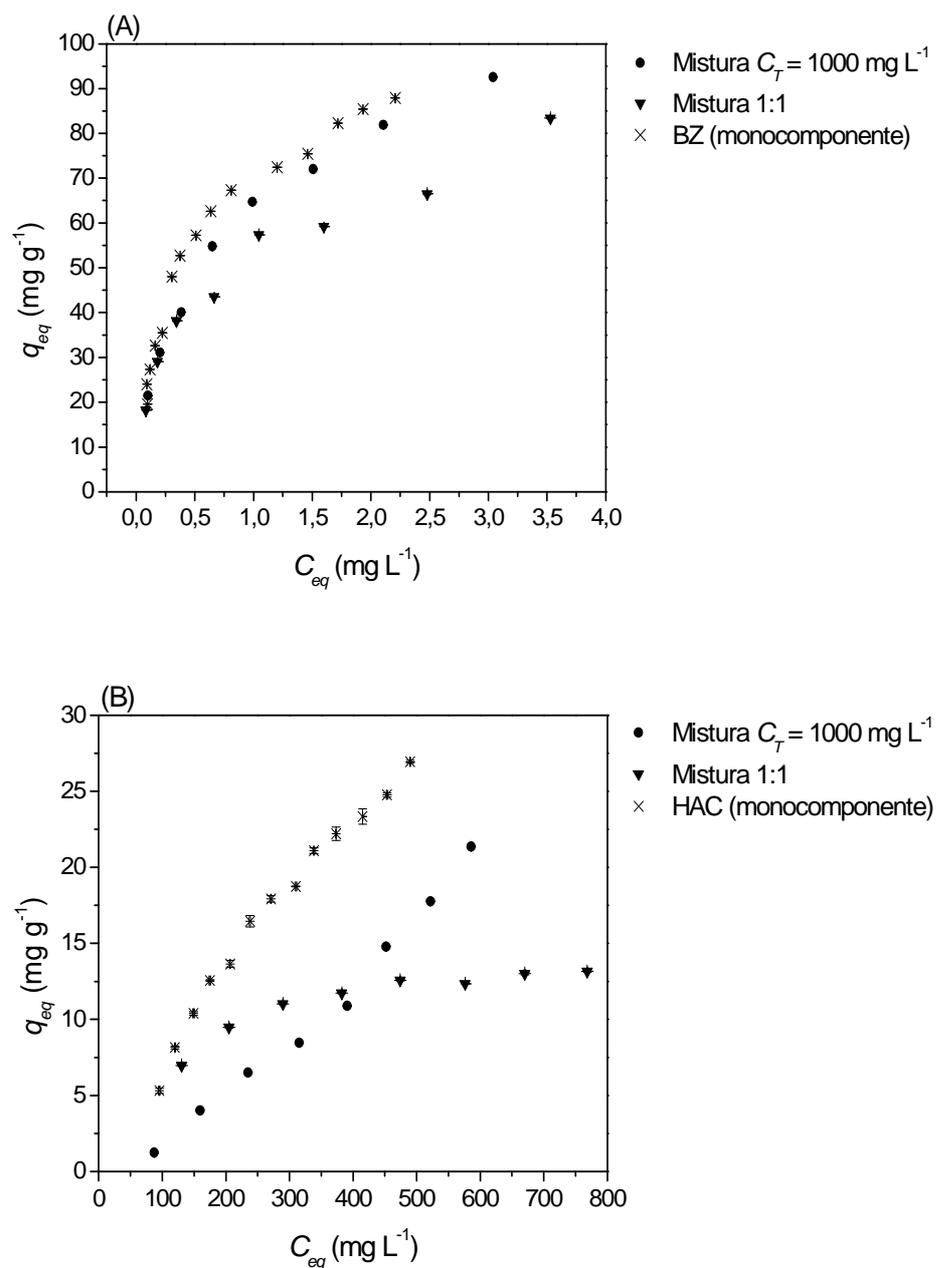


FIGURA 4.18 – SOBREPOSIÇÃO DAS ISOTERMAS DE BZ (A) E HAC (B) NAS DIFERENTES MISTURAS E NOS SISTEMAS MONOCOMPONENTES A 20,0 °C

Considerando as isotermas a 20,0 °C para o ácido acético nas misturas e no sistema monocomponente, observa-se que a quantidade de ácido acético adsorvido, quando não se encontra em mistura, é maior que quando misturado com benzaldeído, tanto na proporção 1:1 quanto em concentrações diferentes de ambos os componentes (Figura 4.18 B). Desta forma, a presença do benzaldeído interfere negativamente na adsorção de ácido acético.

Comportamentos bastante distintos puderam ser notados nas isotermas do ácido acético, obtidas a partir da mistura de benzaldeído e ácido acético, em concentrações iguais e diferentes de ambos os componentes (Figura 4.18 B).

Na isoterma para a mistura 1:1 observa-se que a quantidade de ácido acético adsorvida aumenta na região de concentrações mais baixas até que praticamente se estabiliza na região de concentrações mais altas de ambos os componentes (Figura 4.18 B). Em contrapartida, a isoterma para a mistura com $C_T = 1000 \text{ mg L}^{-1}$ não apresenta estabilização da quantidade adsorvida de ácido acético na faixa trabalhada (Figura 4.18 B).

É possível notar ainda, que na região em que a quantidade adsorvida de ácido acético se estabiliza, considerando a mistura 1:1, a quantidade adsorvida do mesmo composto aumenta na mistura com $C_T = 1000 \text{ mg L}^{-1}$ (região de alta concentração de ácido acético e baixa concentração de benzaldeído). Já na região de concentração baixa de ácido acético e concentração alta de benzaldeído, observa-se que a quantidade adsorvida de ácido acético é menor quando comparada com a quantidade adsorvida na região da mistura de concentrações baixas e idênticas de benzaldeído e ácido acético (Figura 4.18 B).

Na Figura 4.19 observa-se que os comportamentos são inversos em termos da porcentagem de remoção para a mistura 1:1 em comparação com a mistura de concentrações diferentes de ambos os componentes. Isso significa que quanto mais benzaldeído presente, menor é a quantidade de ácido acético removida. Tal fato pode ser explicado pela maior hidrofobicidade do benzaldeído (solubilidade de 6,95 g por litro de água a 25 °C) em relação ao ácido acético (completamente solúvel em água), o que confere ao benzaldeído maior afinidade pelo carvão ativado.

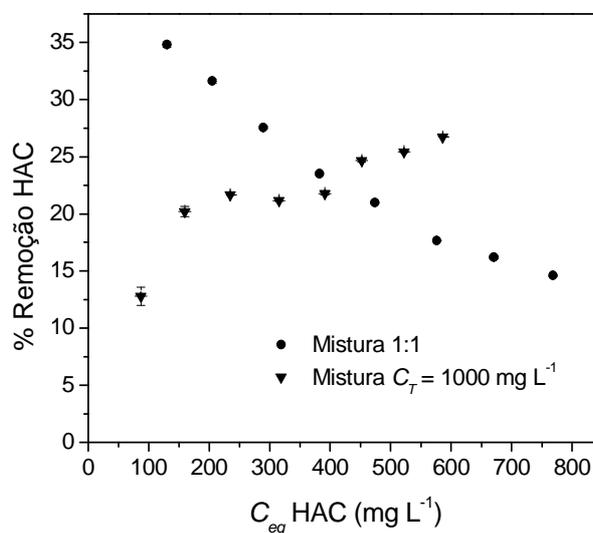


FIGURA 4.19 – SOBREPOSIÇÃO DAS CURVAS DE PORCENTAGEM DE REMOÇÃO DE HAC PARA A MISTURA 1:1 E PARA A MISTURA COM $C_T = 1000 \text{ mg L}^{-1}$

4.8.1 Modelos de Isotermas de Langmuir e de Freundlich (Mistura $C_T = 1000 \text{ mg L}^{-1}$)

As Figuras 4.20 A e B apresentam os ajustes dos modelos de Langmuir e Freundlich para os dados experimentais da adsorção do benzaldeído e do ácido acético, respectivamente, considerando a mistura com $C_T = 1000 \text{ mg L}^{-1}$.

Os valores estimados dos parâmetros das isotermas de Langmuir e de Freundlich e a análise estatística dos ajustes para a adsorção da mistura de benzaldeído e ácido acético com $C_T = 1000 \text{ mg L}^{-1}$ são apresentados na Tabela 4.18.

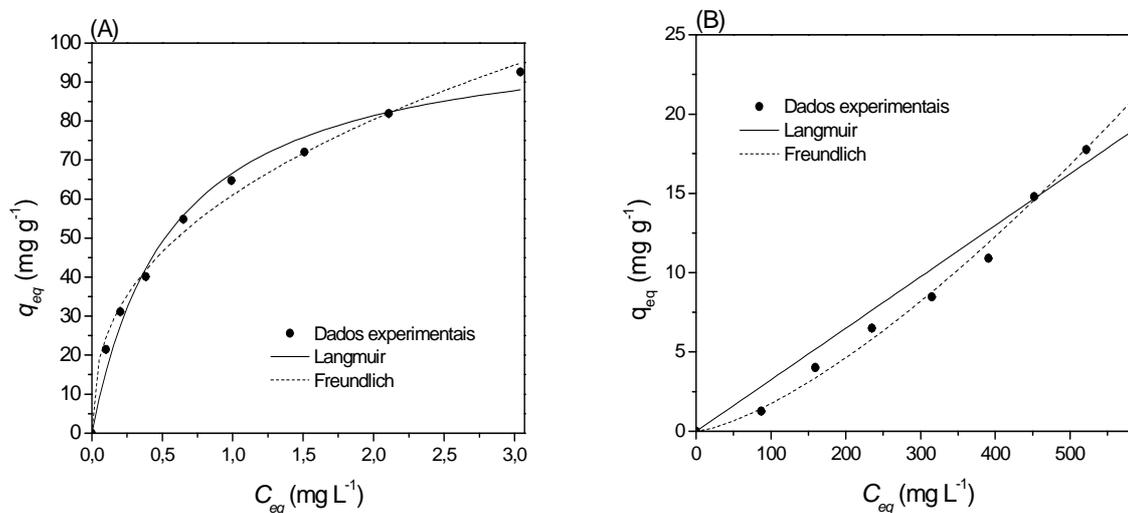


FIGURA 4.20– AJUSTES DOS MODELOS DE LANGMUIR E FREUNDLICH AOS DADOS EXPERIMENTAIS DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DE BZ (A) E HAC (B) EM CARVÃO ATIVADO, NA MISTURA COM $C_T = 1000 \text{ mg L}^{-1}$

TABELA 4.18- PARÂMETROS DE LANGMUIR E FREUNDLICH E ANÁLISE ESTATÍSTICA PARA A ADSORÇÃO DA MISTURA BZ/HAC COM $C_T = 1000 \text{ mg L}^{-1}$ EM CARVÃO ATIVADO

Modelos de isotermas	20,0 °C		
	Benzaldeído	Ácido acético	
Freundlich	$K_F ((\text{mg g}^{-1}) (\text{L mg}^{-1})^{1/n})$	61 ± 1	$0,003 \pm 0,001$
	n	$2,5 \pm 0,1$	$0,71 \pm 0,03$
	R^2	0,9896	0,9935
	SQE	45,85	2,188
	s	2,559	0,5591
	%Em	4,778	7,202
Langmuir	$q_{max} (\text{mg g}^{-1})$	104 ± 5	$4,287\text{E}+05$
	$K_L (\text{L mg}^{-1})$	$1,8 \pm 0,3$	0,000
	R^2	0,9796	0,9476
	SQE	89,84	17,65
	s	3,582	1,588
	%Em	7,323	28,19

A partir dos dados apresentados na Tabela 4.18 é possível observar que o modelo de Freundlich foi o que melhor ajustou-se aos dados do equilíbrio de adsorção do benzaldeído. Comparando-se os dados da Tabela 4.18 com os da Tabela 4.6 (página 105) é possível observar que, apesar de um q_{max} maior que para o sistema monocomponente (104 mg g^{-1} em comparação com 97 mg g^{-1}) o parâmetro K_L foi menor ($1,8 \text{ L mg}^{-1}$ em comparação com $2,9 \text{ L mg}^{-1}$), o que indica uma afinidade do benzaldeído pelo adsorvente um pouco menor na presença de ácido acético. Isso indica a existência de competição entre os componentes.

Para a adsorção do ácido acético, o modelo de Freundlich teve maior êxito em representar os dados experimentais. No entanto, como o valor de n não está entre 1 e 10 ($n = 0,71$), a adsorção de ácido acético foi desfavorável, o que pode ser confirmado pela forma da isoterma de Freundlich na Figura 4.20 B. O modelo de Langmuir não foi adequado em representar os dados de adsorção do ácido acético na mistura com $C_T = 1000 \text{ mg L}^{-1}$, porque a isoterma obtida foi desfavorável. Quando se analisa os valores dos parâmetros q_{max} e K_L na Tabela 4.18, fica evidente que os valores estimados pelo modelo de Langmuir não representam a realidade.

4.8.2 Modelos de Isotermas para Sistemas Binários (Mistura $C_T = 1000 \text{ mg L}^{-1}$)

Os ajustes que se seguem foram feitos da mesma forma que os ajustes da Seção 4.7.2.

As comparações entre os dados experimentais do sistema binário benzaldeído/ácido acético com $C_T = 1000 \text{ mg L}^{-1}$ e os valores calculados pelos modelos das Seções 2.5.6.3 a 2.5.6.9 são mostradas nas Figuras 4.21 A e B para o benzaldeído e o ácido acético, respectivamente.

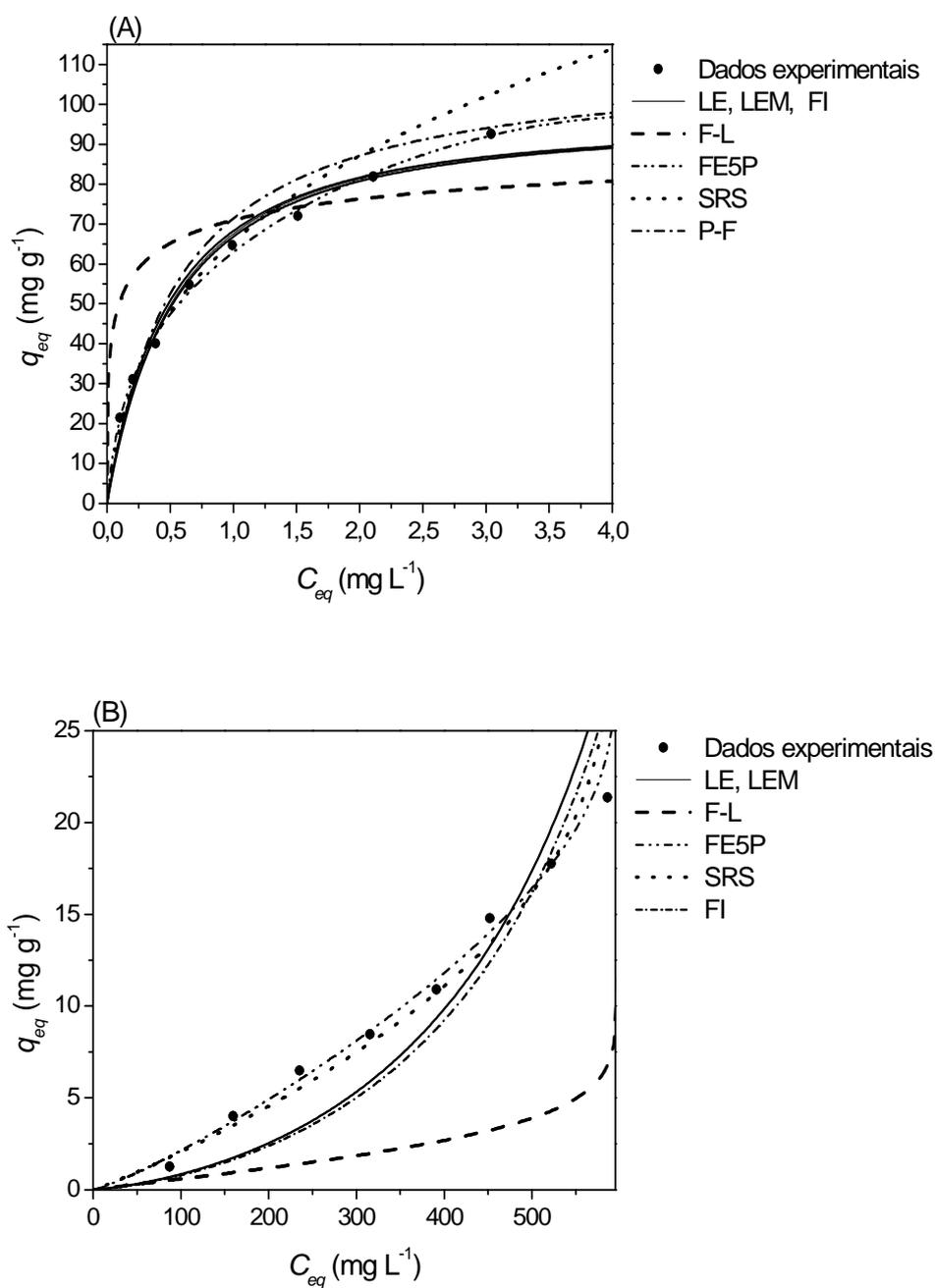


FIGURA 4.21 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES PREDITOS PELOS MODELOS TESTADOS E OS DADOS EXPERIMENTAIS DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DE BZ (A) E HAC (B), NA MISTURA COM $C_T = 1000 \text{ mg L}^{-1}$

Os ajustes dos modelos para sistemas binários aos dados experimentais do ácido acético indicam que a isoterma de adsorção desse composto apresenta forma não-favorável (Figura 4.21 B).

Para o ácido acético o gráfico gerado pelo modelo P-fator não foi mostrado na Figura 4.21 B, porque esse modelo apresentou um ajuste bastante inadequado, conforme pode ser verificado nas informações estatísticas da Tabela 4.19. A grande discordância entre os dados experimentais e esse modelo pode ser atribuída ao fato de os dados experimentais do ácido acético não terem se ajustado satisfatoriamente ao modelo de Langmuir (Tabela 4.18), uma vez que os pontos experimentais indicam tendência a uma isoterma não-favorável. Como pode ser observado na Tabela 4.18, o valor estimado para o parâmetro q_{max} do modelo de Langmuir para a adsorção de ácido acético é um valor que não representa a realidade. Por isso, como o modelo P-fator depende desse parâmetro, sua validade ficou totalmente comprometida.

Em relação aos ajustes para o benzaldeído pode-se observar que o modelo de Freundlich-Langmuir foi o menos adequado em representar os dados experimentais, enquanto que o melhor foi o de Freundlich estendido com 5 parâmetros, o que é esperado pelo grande número de parâmetros ajustáveis deste modelo. No caso do ácido acético, o modelo que obteve maior êxito em representar os dados experimentais também foi o de FE5P, enquanto que o menos adequado foi o P-fator, conforme já discutido.

Como pode ser observado na Tabela 4.19 para o modelo SRS, o parâmetro β_{12} é muito menor que β_{21} . Isso mostra uma maior interferência do benzaldeído sobre a adsorção do ácido acético, ou seja, a adsorção do ácido acético fica prejudicada pela presença do benzaldeído. Assim, observa-se mais uma vez que o carvão utilizado neste trabalho apresenta maior afinidade pelo benzaldeído.

TABELA 4.19- AJUSTES PARA A ADSORÇÃO DO SISTEMA BINÁRIO BZ/HAC COM $C_T = 1000 \text{ mg L}^{-1}$

Modelos de isotermas		Benzaldeído	Ácido acético
Langmuir estendido	SQE	116,5	44,42
	s	4,080	2,519
	$\%Em$	8,197	28,47
Langmuir estendido modificado	SQE	120,6	44,42
	s	4,150	2,519
	$\%Em$	8,017	28,47
Freundlich - Langmuir	SQE	2455	710,0
	s	18,73	10,07
	$\%Em$	41,58	74,16
Freundlich estendido com 5 parâmetros	SQE	15,44	1,324
	s	1,485	0,4350
	$\%Em$	2,010	8,870
	R^2	0,9965	0,9961
	b_{11}	0,9568	-
	b_{12}	-1,143	-
	a_{12}	55,62	-
	b_{22}	-	0,3761
	b_{21}	-	0,3119
SRS	β_{ij}	0,0002	24500
	SQE	196,9	4,288
	s	5,304	0,7827
	$\%Em$	6,568	11,14
	P_i	0,9338	0,0002
P-fator	SQE	243,4	3,185E+10
	s	5,897	67450
	$\%Em$	10,05	633000
Fator de interação	η_i	1,060	1,116
	SQE	114,6	37,79
	s	4,046	2,324
	$\%Em$	8,002	29,61

4.8.3 Outra Abordagem para o Modelo FE5P (Mistura $C_T = 1000 \text{ mg L}^{-1}$)

Para os ajustes feitos a seguir, todos os parâmetros foram calculados a partir dos dados experimentais da adsorção da mistura benzaldeído/ácido acético com $C_T = 1000 \text{ mg L}^{-1}$, ou seja, não foram utilizados os parâmetros da isoterma de Freundlich calculados para a adsorção dos sistemas monocomponentes.

As comparações entre os dados experimentais e as previsões feitas pelo modelo de Freundlich Estendido com 5 Parâmetros são mostradas nas Figuras 4.22 A e B.

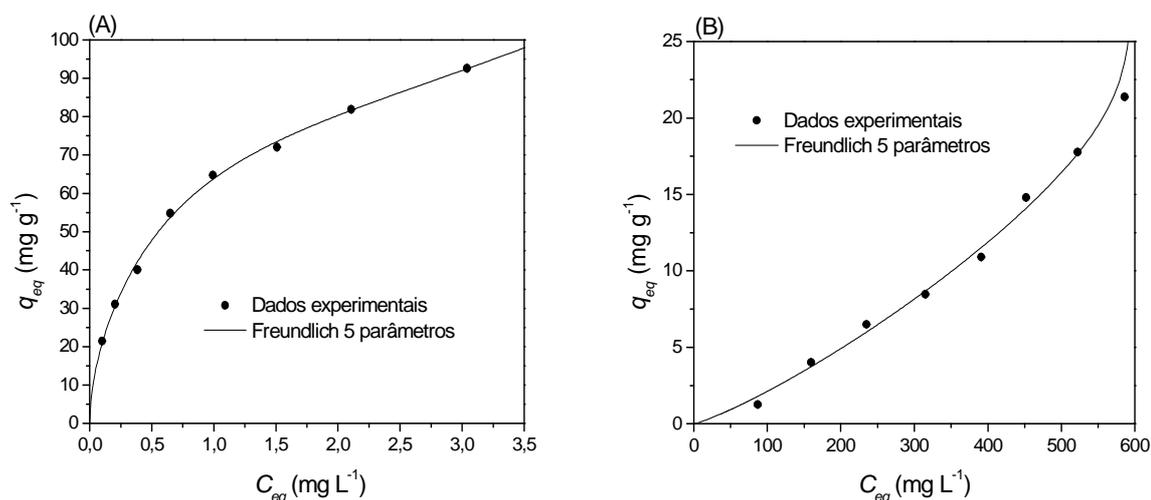


FIGURA 4.22 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES PREDITOS PELO MODELO FE5P E OS DADOS EXPERIMENTAIS DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DA MISTURA DE BZ (A) E HAC (B) ($C_T = 1000 \text{ mg L}^{-1}$) EM CARVÃO ATIVADO

É possível observar que o ajuste ao modelo de Freundlich estendido com 5 parâmetros sem a utilização dos parâmetros determinados pelo modelo de Freundlich para os sistemas monocomponentes (Tabela 4.20) apresentou um ajuste um pouco melhor aos dados experimentais do sistema binário que empregando-se os parâmetros n e K_F ajustados para os sistemas monocomponentes (Tabela 4.19). No entanto, as duas formas de ajuste mostraram-se satisfatórias, o que é esperado pelo grande número de parâmetros ajustáveis.

TABELA 4.20- INFORMAÇÕES DO AJUSTE DO MODELO FE5P PARA A ADSORÇÃO DO SISTEMA BINÁRIO BZ/HAC ($C_T = 1000 \text{ mg L}^{-1}$) EM CARVÃO ATIVADO

Modelo de isoterma		Benzaldeído	Ácido acético
	SQE	9,045	1,421
	s	1,137	0,4506
	$\%Em$	1,879	8,841
	R^2	0,9979	0,9979
	n_i	1,830	0,3767
Freundlich estendido com 5 parâmetros	$K_{F,i}$	74,13	0,0823
	b_{11}	-1,643	-
	b_{12}	0,5859	-
	a_{12}	0,0055	-
	b_{22}	-	-1,500
	b_{21}	-	0,0811
	a_{21}	-	7,280

Além do exposto anteriormente, é importante destacar que os parâmetros do modelo de Freundlich estendido com 5 parâmetros, estimados sem a utilização dos parâmetros de Freundlich para os sistemas monocomponentes, diferiram mais para a adsorção de ácido acético que para a adsorção de benzaldeído, quando comparados com os parâmetros estimados para os sistemas monocomponentes pelo modelo de Freundlich (Tabela 4.21). A explicação para isso reside no fato de o benzaldeído ter exercido uma influência mais forte sobre a adsorção do ácido acético, modificando sobremaneira o comportamento da isoterma de adsorção do ácido acético no sistema binário com $C_T = 1000 \text{ mg L}^{-1}$.

TABELA 4.21- DIFERENÇAS PERCENTUAIS ENTRE OS PARÂMETROS DO MODELO DE FREUNDLICH PARA OS SISTEMAS MONOCOMPONENTES E OS PARÂMETROS ESTIMADOS PELO MODELO FE5P PARA A ADSORÇÃO DO SISTEMA BINÁRIO $C_T = 1000 \text{ mg L}^{-1}$

Parâmetros	Benzaldeído	Ácido acético
$n_{1,mono}$	2,669	1,249
$n_{1,multi}$	1,830	0,3767
<i>Diferença % em módulo</i>	31,43	69,84
$K_{F,mono}$	67,79	0,1908
$K_{F,multi}$	74,13	8,232E-02
<i>Diferença % em módulo</i>	9,352	56,86

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho foram obtidos dados experimentais de adsorção (curvas cinéticas e isotermas de adsorção) do benzaldeído (impacto sensorial positivo) e do ácido acético (impacto sensorial negativo), empregando-se como adsorvente o carvão ativado 119 Carbomafra[®], a fim de avaliar a utilização da adsorção como técnica de separação e recuperação de compostos perdidos durante o processo de produção de café solúvel.

Quanto à caracterização do adsorvente, as micrografias mostraram que o carvão ativado 119 Carbomafra[®] apresenta uma superfície heterogênea e desordenada com corpos globulares de sílica na superfície. Além disso, o carvão apresenta uma área superficial relativamente elevada ($772 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e predominância de microporos.

O carvão mostrou-se um efetivo adsorvente para a remoção de benzaldeído de solução aquosa (superior a 99 %) e menos efetivo para a remoção de ácido acético (máximo de 42 % a $20,0 \text{ }^\circ\text{C}$), o que indica a afinidade do carvão pelo benzaldeído.

Considerando o efeito do tempo de contato, o equilíbrio para uma solução com $C_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$ a uma temperatura de $30,0 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$ foi atingido em aproximadamente 6 h para o benzaldeído e 10 h para o ácido acético. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem de Lagergren foi o mais adequado em representar os dados da cinética de adsorção para ambos os componentes. No entanto, os dois modelos cinéticos testados estimaram valores para q_{eq} similares aos obtidos experimentalmente.

Para o sistema monocomponente, os dados experimentais do equilíbrio de adsorção do benzaldeído foram bem representados pelo modelo de Langmuir a $20,0 \text{ }^\circ\text{C}$ e pelo modelo de Freundlich a $30,0 \text{ }^\circ\text{C}$ e $40,0 \text{ }^\circ\text{C}$. Para o ácido acético, tanto o modelo de Langmuir quanto o de Freundlich foram satisfatórios na representação dos dados. No entanto, pode-se afirmar que o modelo de Freundlich foi mais adequado, pois é apropriado nos casos em que se trabalha com uma faixa de concentração em que o adsorvente não atinge a saturação. Os parâmetros K_L , K_F e n apresentaram um maior valor para a adsorção de benzaldeído, o que indica que o carvão apresenta maior

afinidade para tal composto. Outro parâmetro que deixa isso bastante claro é a afinidade de adsorção que foi mais de 2000 vezes maior para o benzaldeído.

A razão para a maior afinidade do carvão pelo benzaldeído reside no fato de que carvões ativados apresentam maior afinidade por compostos hidrofóbicos como o benzaldeído que é mais apolar que o ácido acético. Este, pela sua maior polaridade, apresenta uma afinidade maior pela água.

A modelagem termodinâmica mostrou que o processo de adsorção de ambos os componentes é termodinamicamente favorável, exotérmico e físico. A variação do calor isostérico com a cobertura de superfície indica que a superfície do adsorvente é energeticamente heterogênea e que, possivelmente, ocorrem interações laterais favoráveis entre as moléculas adsorvidas.

Em relação ao sistema binário concluiu-se que, tanto no sistema com concentração 1:1 de ambos os componentes quanto no sistema com concentração total de 1000 mg L^{-1} , um composto interfere negativamente na adsorção do outro com redução da quantidade adsorvida. No entanto, ficou claro que a influência exercida pelo benzaldeído sobre a adsorção do ácido acético foi mais intensa e a adsorção de ácido acético tornou-se desfavorável no sistema com $C_T = 1000 \text{ mg L}^{-1}$. Isso pôde ser verificado pelo ajuste dos dados ao modelo SRS, em que o parâmetro ajustável β_{21} foi muito maior que β_{12} , ou seja, a adsorção de ácido acético foi fortemente afetada pela competição na presença de benzaldeído. O modelo que teve maior êxito em representar a adsorção de benzaldeído e de ácido acético nos sistemas binários foi o FE5P.

Do ponto de vista de separação é vantajosa a afinidade do carvão ativado 119 Carbomafra[®] pelo benzaldeído, uma vez que esse composto possui propriedades sensoriais agradáveis. Como a maior parte do ácido acético permanece em solução, o benzaldeído pode ser posteriormente dessorvido do carvão e reincorporado ao café solúvel.

Este trabalho demonstrou que a adsorção apresenta um caráter promissor na separação e recuperação de aromas perdidos durante o processo de produção de café solúvel. Contudo, é necessária a realização de estudos complementares, principalmente no tocante ao processo de dessorção.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Desenvolver metodologias cromatográficas que permitam quantificar concentrações de analito mais baixas que as utilizadas nesse trabalho, o que representaria de forma mais realista as soluções aquosas geradas nas indústrias de café solúvel.
- Estudar a dessorção de benzaldeído e ácido acético em carvão ativado 119 Carbomafra[®] com o objetivo de recuperar o benzaldeído.
- Avaliar a viabilidade técnica e econômica do processo de dessorção do benzaldeído.
- Avaliar a adsorção do sistema binário benzaldeído/ácido acético em coluna empacotada.
- Estudar a adsorção considerando o sistema real, ou seja, trabalhar com soluções aquosas provenientes da indústria de café solúvel.

REFERÊNCIAS

AEHLE, E.; GRANDIC, S.R.; RALAINIRINA, R.; BALTORA-ROSSET, S.; MESNARD, F.; PROUILLET C.; MAZIÈRE, J., FLINIAUX, M. Development and evaluation of an enriched natural antioxidant preparation obtained from aqueous spinach (*Spinacia oleracea*) extracts by an adsorption procedure. **Food Chemistry**, v. 86, p. 579–585, 2004.

AHMAD, A. L.; LOH, M. M.; AZIZ, J. A. Preparation and characterization of activated carbon from oil palm wood and its evaluation on methylene blue adsorption. **Dyes and Pigments**, v. 75, p. 263-272, 2007.

ALJUND, I. H.; BELOVICH, J. M., TALU, O. Adsorption of lactic acid from fermentation broth and aqueous solutions on zeolite molecular sieves. **Chemical Engineering Science**, v. 60, p. 5004 – 5009, 2005.

Associação Brasileira da Indústria de Café Solúvel. Papel do café solúvel na abertura de mercados para o café brasileiro. Análises econômicas: trabalho do diretor executivo. Setembro de 2006. Disponível em: <<http://www.abics.com.br/analises.htm>>. Acesso em: 18/06/2008.

Associação Brasileira da Indústria de Café. Estatísticas - Indicadores da indústria de café no Brasil: desempenho da produção e consumo interno (período de novembro de 2007 a outubro de 2008). Disponível em: < <http://www.abic.com.br/estatisticas.html>>. Acesso em: 23/06/2009.

Associação Brasileira da Indústria de Café. Estatísticas - Indicadores de desempenho da cafeicultura brasileira. Disponível em: < http://www.abic.com.br/estat_desempenho.html>. Acesso em: 23/06/2009.

ASTM D 3802-79, 2005, “Standard Test Method for Ball-Pan Hardness of Activated Carbon”, ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, USA (2005).

ASTM D-3838, 2005, “Standard Test Method for pH of Activated Carbon”, ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, USA (2005).

BARRETT, E. P., JOYNER, L. G. AND 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.

BASSOLI, D.G. **Impacto aromático dos compostos voláteis do café solúvel: uma abordagem analítica e sensorial**. 2006. 238f. Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos)-Universidade Estadual de Londrina. Londrina, PR, 2006.

BOWEN, T. C.; VANE, L. M. Ethanol, acetic acid, and water adsorption from binary and ternary liquid mixtures on high-silica zeólitas, **Langmuir**. v. 22, p. 3721-3727, 2006.

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.

BULUT, Y; AYDIN, H. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. **Desalination**, v. 194, p. 259–267, 2006.

BUTT, H. J.; GRAF, K.; KAPPL, M. Physics and chemistry of interfaces. 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2006.

CALVET, R. Adsorption of organic chemicals in soils. **Environmental Health Perspectives**, v. 83, p. 145-177, 1989.

CHAVES, J.B.P.; SPROESSER, R. L. **Práticas de Laboratório de Análise Sensorial de Alimentos e Bebidas**. Viçosa: Editora UFV, 1999. p. 13.

CHOY, K. K. H; PORTER, J. F.; MCKAY, G. Langmuir isotherm models applied to the multicomponent sorption of acid dyes from effluent onto activated carbon. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 45, n. 4, p. 575-584, 2000.

CONAB. Acompanhamento da Safra Brasileira. Café. Safra 2009, segunda estimativa, maio/2009. Brasília: Conab, 2009. Disponível em: http://www.conab.gov.br/conabweb/download/safra/2_levantamento_2009.pdf. Acesso em: 24/01/2010.

CONAB. Acompanhamento da Safra Brasileira. Café. Safra 2009, primeira estimativa, janeiro/2010. Brasília: Conab, 2010. Disponível em: http://www.conab.gov.br/conabweb/download/safra/5cafe_10.pdf. Acesso em: 4/01/2010.

CREMASCO, M. A. **Fundamentos de transferência de massa**. 2ª ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2002.

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

DART, S. K.; NURSTEN, H. E. In **Coffee Chemistry** (v. 1); CLARKE, R. J.; MACRAE, R., Eds. 2nd ed. Elsevier Applied Science Publishers; London, 1989.

DE MARIA, C. A. B.; MOREIRA, R. F. A.; TRUGO, L. C. Componentes voláteis do café torrado. Parte I: compostos heterocíclicos. **Química Nova**, São Paulo, v. 22, n. 2, p. 209-217, 1999.

DIAS, J. M.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M.; ALMEIDA, M. F.; RIVERA-UTRILLA, J.; SÁNCHEZ-POLO, M. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 85, p. 833-846, 2007.

DIBAN, N.; RUIZ, G; URTIAGA, A.; ORTIZ, I. Granular activated carbon for the recovery of the main pear aroma compound: Viability and kinetic modeling of ethyl-2,4-decadienoate adsorption. **Journal of Food Engineering**, v. 78, p. 1259-1266, 2007.

DIBAN, N.; RUIZ, G; URTIAGA, A.; ORTIZ, I. Recovery of the main pear aroma compound by adsorption/desorption onto commercial granular activated carbon: Equilibrium and kinetics. **Journal of Food Engineering**, v. 84, p. 82-91, 2008.

DO, D. D. **Adsorption analysis: equilibria and kinetics**. Series on chemical engineering, v. 2. London: Imperial College Press, 1998.

DUMAN, O.; AYRANCI, E. Adsorption characteristics of benzaldehyde, sulphanilic acid, and p-phenolsulfonate from water, acid, or base solutions onto activated carbon cloth. **Separation Science and Technology**, v. 41, p. 3673-3692, 2006.

EDRIS, A.E., GIRGIS B.S.; FADEL, H.H.M. Recovery of volatile aroma components from aqueous waste streams using an activated carbon column. **Food Chemistry**, v. 82, p. 195–202, 2003.

EL-HENDAWY, A-N. A.; SAMRA, S. E.; GIRGIS, B. S. Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 180, n. 3, p. 209–221, 2001.

EMBRAPA. Histórico. 2004. Disponível em:
<http://www22.sede.embrapa.br/cafe/outros/arg_Relat_Gestao/Hist%F3rico.pdf>.
Acesso em: 26/04/2009.

ERBIL, H. Y. **Surface chemistry of solid and liquid interfaces**. Oxford, Malden, MA: Blackwell Pub., 2006.

ERTO, A.; ANDREOZZI, R.; DI NATALE, F.; LANCIA, A.; MUSMARRA, D. Experimental and statistical analysis of trichloroethylene adsorption onto activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, p. 353–359, 2010.

FABRE, C. A.; BLANC, P. J.; MARTY, A.; GOMA, G.; SOUCHON, I.; VOILLEY, A. Extraction of 2-phenylethyl alcohol by techniques such as adsorption, inclusion, supercritical CO₂, liquid-liquid and membrane separations. **Perfumer and Flavorist**, v. 21, p. 27-40, 1996.

FENNEMA, O. R. **Food Chemistry**. 3rd ed. New York, Basel, Hong Kong: Marcel Dekker, 1997.

FLAMENT, I. **Coffee flavor chemistry**. New York: John Wiley and Sons, 2002.

FREITAS, A. F.; MENDES, M. F.; COELHO, G. L. V. Thermodynamic study of fatty acids adsorption on different adsorbents. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 39, p. 1027–1037, 2007.

GARCIA, A. R.; DA SILVA, J. L.; ILHARCO, L. M. Chemical adsorption of acetic acid and deuterated acetic acid on Ru(0001), by RAIRS. **Surface Science**, v. 415, p. 183-193, 1998.

GILES, C. H.; MACEWANS, T. H.; NAKHWA, N.; SMITH, D. Studies in Adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society**, p. 3963, 1960.

HAGHSERESHT, F.; NOURI, S.; FINNERTY, J. J.; LU, G. Q. Effects of surfaces chemistry on aromatic compound adsorption from dilute aqueous solutions by activated carbon. **Journal of Physical Chemistry B**, n.106, p. 10935-10943, 2002.

HO, I. S.; MCKAY, G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. **Trans IChemE**, v. 76, Part B, p. 332-340, 1998.

IUPAC Recommendations. **Pure and Applied. Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

JAIN, J. S.; SNOEYINK, V. L. Adsorption from bisolute systems on active carbon. **Journal of the Water Pollution Control Federation**, v. 45, n. 12, p. 2463-2479, 1973.

KHAN, A. A.; SINGH, R. P. Adsorption thermodynamics of carbofuran on Sn (IV) arsenosilicate in H⁺, Na⁺ and Ca²⁺ forms. *Colloids and Surfaces*, v. 24, n. 1, p. 33-42, 1987.

KROGER CO. Klein, P., Raben I., Herrera, W. R. **Method of making aromatized oil**. US3535118, Oct. 20, 1970.

LAMER, T.; SPINLER, H. E.; SOUCHON, I.; VOILLEY, A. Extraction of benzaldehyde from fermentation broth by pervaporation. **Process Biochemistry**, v. 31, n. 6, p. 533-542, 1996.

LANÇAS, F. M. **Extração em fase sólida (SPE)**. São Carlos: Rima, 2004.

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

LÁSZLÓ, K.; PODKOSCIELNY, P.; DABROWSKI, A. Heterogeneity of activated carbons with different surface chemistry in adsorption of phenol from aqueous solutions. **Applied Surface Science**, n. 252, p. 5752-5762, 2006.

LATAYE, D. H.; MISHRA, I. M.; MALL, I. D. Pyridine sorption from aqueous solution by rice husk ash (RHA) and granular activated carbon (GAC): parametric, kinetic, equilibrium and thermodynamic aspects. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, p. 858–870, 2008.

LEVENBERG, K. A method for the solution of certain non-linear problems in least squares. **The Quarterly of Applied Mathematics**, v. 2, p. 164–168, 1944.

LI, B. Z.; LEI, Z. P.; HUANG, Z. G. Surface-treated activated carbon for removal of aromatic compounds from water. **Chemical Engineering and technology**, v. 32, n. 5, p. 763-770, 2009.

LÓPEZ, F.; MEDINA, F.; MARIN PRODANOV, M.; GÜELL, C. Oxidation of activated carbon: application to vinegar decolorization. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 257, p. 173–178, 2003.

LUCAS, S.; COCERO, M. J.; ZETZL, C.; BRUNNER G. Adsorption isotherms for ethylacetate and furfural on activated carbon from supercritical carbon dioxide. **Fluid Phase Equilibria**, v. 219, p. 171–179, 2004.

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

MACHIDA, M.; AIKAWA, M.; TATSUMOTO, H. Prediction of simultaneous adsorption of Cu(II) and Pb(II) onto activated carbon by conventional Langmuir type equations. **Journal of Hazardous Materials**, v. 120, n. 1-3, p. 271–275, 2005.

MAGDYA, Y. H.; DAIFULLAH, A. A. M. Adsorption of a basic dye from aqueous solutions onto sugar-industry-mud in two modes of operations. **Waste Management**, v. 18, n. 4, p. 219-226, 1998.

MARKHAN, E.C., BENTON, A.F. The adsorption of gas mixtures by silica. **Journal of the American Chemical Society**, v. 53, n. 1, p. 497–507, 1931.

MARQUARDT, D. W. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. **Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics**, v. 11, n. 2, p. 431-441, 1963.

MATIELLO, J. B. **O café: do cultivo ao consumo**. São Paulo: Globo, 1991. Coleção do agricultor. Grãos. Publicações Globo Rural.

MOHAN, D.; CHANDER, S. Single component and multi-component adsorption of metal ions by activated carbons. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 177, p. 183–196, 2001.

MOREIRA, R. F. A; TRUGO, L.C e DE MARIA, C. A. B. Componentes voláteis do café torrado. Parte II: compostos alifáticos, alicíclicos e aromáticos. **Quím. Nova**, v. 23, n. 2. São Paulo, p. 195 a 203, Mar./Apr.2000.

MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**, v. 42, p. 83–94, 2004.

NESTEC S. A. LIU, R. T. **Process for improving the flavor and aroma of instant coffee**. US4606921, Aug. 19, 1986.

NOGUEIRA, F.T.P. **Integração dos mercados internos e externos de café**. 2005. 142f. Tese (Doutorado em Economia Aplicada) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2005.

NOUROUZI, M. M; CHUAH, T. G.; CHOONG, T. S. Y. Equilibrium and kinetic study on reactive dyes adsorption by palm kernel shell-based activated carbon: in single and binary systems. **Journal of Environmental Engineering**, v. 135, n. 12, 2009.

O'NEILL, R. Algorithm AS 47: function minimization using a simplex procedure. **Journal of the Royal Statistical Society. Series C (Applied Statistics)**, v. 20, n. 3 , p. 338-345, 1971.

ORMOND, J. G.; DE PAULA, S. R. L.; FILHO, P. F. Café: (Re)Conquista de mercados. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 10, p. 3-56, set. 1999.

PAKULA, M.; WALCZYK, M.; BINIAK, S.; SWIATKOWSKI, A. Electrochemical and FTIR studies of the mutual influence of lead (II) or iron (III) and phenol on their adsorption from aqueous acid solution by modified activated carbons. **Chemosphere**, v. 69 p. 209-219, 2007.

PIMENTA, C. J. **Qualidade de Café**, 1^a ed., Lavras: Editora UFLA, 2003.

RADOVIC, L. R.; SILVA, I. F.; UME, J. I.; MENBNDEZ, J. A.; LEON Y LEON, C. A.; SCARONI, A. W. An experimental and theoretical study of the adsorption of aromatics possessing electronwithdrawing and electron-donating functional groups by chemically modified activated carbons. **Carbon**, v. 35, n. 9, p. 1339-1348, 1997.

RAJORIYA, R. K.; PRASAD, B.; MISHRA, I. M.; WASEWAR, K. L. Adsorption of benzaldehyde on granular activated carbon: kinetics, equilibrium and thermodynamic. **Chemical and Biochemical Engineering Quarterly**, v. 21, n. 3, p. 219–226, 2007.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

RIBEIRO, A. R. Panorama setorial: o complexo agroindustrial cafeeiro no Brasil. **Revista Análise**, Jundiaí, SP, v. VI, n. 11, p. 23-34, 2005.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. New York: Wiley, 1984.

SACANO, T.; TAMON, H.; OKAZAKI, M. Selective removal of methyl mercaptan in coffee aroma using oxidized microporous carbon. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 32, n. 5, p. 701-704, 1999.

SACANO, T.; YAMAMURA, K.; TAMON, H.; MIYAHARA, M.; OKAZAKI, M. Improvement of coffee aroma by removal of pungent volatiles using A-type zeolite. **Journal of Food Science**, v. 61, n. 2, p. 473-476, 1996.

SEKAR, M; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead(II) onto activated carbon prepared from coconut shell. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 279, p. 307–313, 2004.

SHEINDORF, C.; REBHUM, M.; SHEINTUCH M. Organic pollutants adsorption from multicomponent systems modeled by Freundlich type isotherm. **Water Research**, v. 16, n. 3, p. 357–362, 1982.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5ª ed. Madrid: McGraw-Hill, 2001.

SMITH, A. W. In **Coffee Chemistry** (vol. 1); CLARKE, R. J.; MACRAE, R., Eds. 2nd ed. Elsevier Applied Science Publishers: London, 1989.

SOUZA, G. S. **Introdução aos modelos de regressão linear e não-linear**, Brasília: Embrapa-SPI/Embrapa-SEA, 1998.

SRIVASTAVA, V. C.; SWAMY, M. M; MALL, I. D.; PRASAD, B.; MISHRA, I. M. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 272, n.1-2, p. 89–104, 2006.

SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D.; MISHRA, I. M. Competitive adsorption of cadmium(II) and nickel(II) metal ions from aqueous solution onto rice husk ash. **Chemical Engineering and Processing**, v. 48, p. 370–379, 2009.

SUZUKI, M. **Adsorption Engineering**. Chemical engineering monographs, v. 25. Japan: Kodansha, 1990.

TENG, S.; WANG, S; LIU, X.; GONG, W.; SUN, X; CUI, J.; GAO, B. Interaction between congo red and cooper in a binary adsorption system: Spectroscopic and kinetic studies. **Colloids and Surfaces A**, v. 340, p. 86-92, 2009.

TERZYK, A. P. The influence of activated carbon surface chemical composition on the adsorption of acetaminophen (paracetamol) in vitro, part II. **Colloids and Surfaces A**, v. 177, p. 23-45, 2001.

VALDERRAMA, C.; BÁRIOS, J. I.; FARRAN, A.; CORTINA, J. L. Evaluating binary sorption of phenol/aniline from aqueous solutions onto granular activated carbon and hypercrosslinked polymeric resin (MN200). **Water, Air, and Soil Pollution**, DOI 10.1007/s11270-009-0266-7 (published 19 November 2009).

VARNAM, A. H.; SUTHERLAND, J. P. **Bebidas: tecnología, química y microbiología**. Série alimentos básicos 2. Zaragora (España): Editorial Acribia, S.A.; 1994. p. 232-236.

VARSHNEY, K. G.; GUPTA, A.; SINGHAL, K. C. The adsorption of carbofuran on the surface of antimony (V) arsenosilicate: a thermodynamic study. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 104, n. 1, p. 7-10, 1995.

VEGRO, C. L. R. Café: por um confisco às avessas. **Cafeicultura: a revista do agronegócio do café**, 10 de maio de 2008.

YARON, B.; CALVET, R.; PROST, R. **Soil pollution: processes and dynamics**. Berlin: Springer, 1996.

ANEXOS

ANEXO I – DADOS EXPERIMENTAIS DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE BZ A 30,0 °C PARA UMA SOLUÇÃO DE CONCENTRAÇÃO INICIAL DE APROXIMADAMENTE 200 mg L⁻¹

Tempo (min)	q_t (mg g⁻¹)
10	17,34
20	17,57
30	17,58
60	17,59
90	17,62
120	17,62
180	17,61
240	17,61
360	17,61
600	17,62
1020	17,62
1440	17,61

ANEXO II – DADOS EXPERIMENTAIS DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE HAC A 30,0 °C PARA UMA SOLUÇÃO DE CONCENTRAÇÃO INICIAL DE APROXIMADAMENTE 200 mg L⁻¹

Tempo (min)	q_t (mg g ⁻¹)
10	5,387
20	5,006
20	5,866
30	5,437
60	6,205
90	6,368
180	6,450
360	6,599
600	6,623
1020	6,580
1440	7,171
10	5,387

ANEXO III – DADOS EXPERIMENTAIS DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE BZ A 20,0 °C, 30,0 °C E 40,0 °C

20,0 °C				
C_0 (mg L ⁻¹)	q_{eq} (mg g ⁻¹)	C_{eq} (mg L ⁻¹)	$s q_{eq}$	$s C_{eq}$
195,6	19,55	0,09644	0,00	0,00041
240,7	24,04	0,09102	0,04	0,00012
273,6	27,33	0,1181	0,04	0,0008
326,4	32,61	0,1618	0,02	0,0019
355,8	35,51	0,2233	0,03	0,0021
480,7	48,02	0,3050	0,00	0,0014
528,2	52,73	0,3755	0,00	0,0017
573,4	57,25	0,5099	0,00	0,0011
627,5	62,67	0,6354	0,00	0,0017
674,8	67,35	0,8102	0,00	0,0004
726,0	72,45	1,201	0,00	0,001
756,7	75,45	1,462	0,00	0,001
824,9	82,29	1,719	0,00	0,001
857,0	85,45	1,932	0,00	0,002
882,5	87,91	2,207	0,00	0,002

30,0 °C				
C_0 (mg L ⁻¹)	q_{eq} (mg g ⁻¹)	C_{eq} (mg L ⁻¹)	$s q_{eq}$	$s C_{eq}$
193,9	19,38	0,04647	0,10	0,00305
259,3	25,91	0,08335	0,07	0,00037
305,2	30,51	0,1315	0,17	0,0002
358,9	35,83	0,1670	0,09	0,0004
412,3	41,19	0,2859	0,04	0,0033
463,3	46,23	0,3822	0,01	0,0011
523,6	52,24	0,5111	0,28	0,0016
554,4	55,37	0,6823	0,53	0,0032
619,3	61,76	0,8811	1,17	0,0029
665,9	66,36	1,165	0,28	0,007
760,9	75,81	1,826	0,76	0,010
816,9	81,35	2,315	0,23	0,006
846,2	84,31	2,746	0,19	0,010
933,1	92,92	3,311	2,00	0,007

40,0 °C				
C_0 (mg L ⁻¹)	q_{eq} (mg g ⁻¹)	C_{eq} (mg L ⁻¹)	$s q_{eq}$	$s C_{eq}$
204,2	20,39	0,07728	0,03	0,00073
264,2	26,41	0,1251	0,04	0,0008
321,0	32,08	0,1982	0,01	0,0006
351,7	35,12	0,2801	0,01	0,0003
385,2	38,47	0,3960	0,1	0,0008
443,6	44,29	0,5229	0,08	0,0004
503,2	50,21	0,7244	0,14	0,0001
553,0	55,16	0,9044	0,09	0,0011
633,0	63,18	1,230	0,00	0,000
683,6	68,11	1,561	0,07	0,001
702,7	70,04	1,866	0,02	0,003
746,1	74,33	2,353	0,09	0,003
801,6	79,81	2,737	0,06	0,004
841,0	83,69	3,304	0,05	0,001
921,2	91,67	4,141	0,03	0,001

ANEXO IV – DADOS EXPERIMENTAIS DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE HAC A
20,0 °C, 30,0 °C E 40,0 °C

20,0 °C				
C_0 (mg L ⁻¹)	q_{eq} (mg g ⁻¹)	C_{eq} (mg L ⁻¹)	$s q_{eq}$	$s C_{eq}$
148,7	5,317	95,49	0,167	1,26
201,6	8,161	119,9	0,088	0,9
253,3	10,40	149,2	0,11	1,4
300,5	12,56	174,9	0,06	1,4
343,4	13,65	206,8	0,22	0,3
402,5	16,46	237,9	0,38	0,9
450,0	17,92	270,9	0,21	1,0
497,7	18,75	310,2	0,03	1,7
549,5	21,09	338,4	0,19	1,0
595,2	22,20	373,2	0,43	0,8
648,6	23,34	415,1	0,51	0,3
701,6	24,76	453,7	0,15	1,1
759,2	26,94	489,8	0,10	0,5

30,0 °C				
C_0 (mg L ⁻¹)	q_{eq} (mg g ⁻¹)	C_{eq} (mg L ⁻¹)	$s q_{eq}$	$s C_{eq}$
150,5	4,674	103,7	0,167	1,1
197,9	6,525	132,6	0,149	0,7
248,9	8,676	162,2	0,064	0,4
300,9	10,60	194,8	0,16	1,9
351,6	12,26	229,0	0,25	2,0
398,0	13,21	265,8	0,60	2,8
446,0	14,46	301,2	0,32	3,0
494,1	15,47	339,2	0,11	2,1
546,2	17,08	375,4	0,29	2,3
594,9	18,21	412,6	0,42	2,4
652,9	19,89	453,9	0,24	3,1
701,5	21,50	486,4	0,19	0,4
748,1	21,61	531,7	0,28	0,4

40,0 °C				
C_0 (mg L ⁻¹)	q_{eq} (mg g ⁻¹)	C_{eq} (mg L ⁻¹)	$s q_{eq}$	$s C_{eq}$
101,2	2,550	75,67	0,088	0,50
151,8	4,983	102,0	0,126	1,3
199,7	6,749	132,1	0,164	0,9
251,0	8,772	163,2	0,182	1,3
299,8	9,831	201,5	0,204	0,6
352,8	11,93	233,4	0,274	1,4
400,4	12,95	270,8	0,22	0,8
447,6	13,90	308,7	0,29	1,0
495,8	14,54	350,3	0,22	1,2
546,7	15,73	389,2	0,17	0,8
591,4	16,71	424,2	0,36	1,6
645,5	18,35	461,9	0,19	2,6
693,7	19,14	502,1	0,16	1,3
753,8	20,92	544,6	0,23	1,6
806,9	22,05	586,3	0,15	2,1

ANEXO V – DADOS EXPERIMENTAIS DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DA MISTURA BZ/HAC, NA PROPORÇÃO 1:1, A 20,0 °C

Benzaldeído				
C_0 (mg L ⁻¹)	q_{eq} (mg g ⁻¹)	C_{eq} (mg L ⁻¹)	$s q_{eq}$	$s C_{eq}$
182,3	18,19	0,0831	0,020	0,0034
290,9	29,06	0,1829	0,01	0,0006
382,1	38,14	0,3441	0,07	0,0012
436,5	43,54	0,6648	0,1	0,0006
575,2	57,38	1,045	0,05	0,001
594,4	59,24	1,599	0,01	0,008
667,8	66,51	2,479	0,12	0,001
838,1	83,40	3,528	0,12	0,001

Ácido acético				
C_0 (mg L ⁻¹)	q_{eq} (mg g ⁻¹)	C_{eq} (mg L ⁻¹)	$s q_{eq}$	$s C_{eq}$
200,0	6,973	130,4	0,042	0,4
300,0	9,484	205,1	0,055	0,6
400,0	11,03	289,7	0,05	0,5
500,0	11,73	382,4	0,04	0,6
600,0	12,59	474,1	0,06	0,6
700,0	12,35	576,3	0,02	0,2
800,0	13,01	670,4	0,08	0,9
900,0	13,15	768,5	0,05	0,8

ANEXO VI – DADOS EXPERIMENTAIS DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DA MISTURA BZ/HAC COM CONCENTRAÇÃO TOTAL DE 1000 mg L⁻¹ A 20,0 °C

Benzaldeído				
C_0 (mg L ⁻¹)	q_{eq} (mg g ⁻¹)	C_{eq} (mg L ⁻¹)	$s q_{eq}$	$s C_{eq}$
215,0	21,45	0,1004	0,01	0,0001
311,8	31,11	0,2031	0,01	0,0007
402,1	40,10	0,3845	0,01	0,0001
549,2	54,80	0,6496	0,02	0,0011
648,5	64,73	0,9916	0,06	0,0008
721,9	72,04	1,509	0,08	0,001
822,1	81,89	2,107	0,04	0,001
928,8	92,57	3,041	0,07	0,000

Ácido acético				
C_0 (mg L ⁻¹)	q_{eq} (mg g ⁻¹)	C_{eq} (mg L ⁻¹)	$s q_{eq}$	$s C_{eq}$
800,0	21,37	586,1	0,01	0,1
700,0	17,77	522,0	0,04	0,4
600,0	14,79	452,0	0,07	0,8
500,0	10,90	391,1	0,02	0,7
400,0	8,470	315,3	0,030	0,3
300,0	6,500	235,0	0,008	0,1
200,0	4,013	159,6	0,076	0,9
100,0	1,258	87,21	0,068	0,78