



Remoção de cafeína por adsorção em carvão ativado

Luciane Luiza François¹, Nathalia Krummenauer Haro¹, Fernanda Siqueira Souza¹, Liliana Amaral Féris¹

¹Universidade Federal do Rio Grande do Sul (nkharo@gmail.com)

Resumo

A cafeína é uma das drogas lícitas mais utilizadas em todo o mundo, estando presente em alimentos, bebidas e medicamentos. O alto consumo reflete em altas concentrações deste composto em diversas matrizes ambientais, já que este não é completamente removido pelas etapas de processo convencionais das estações de tratamento. Assim, é de grande interesse o estudo de técnicas eficazes para eliminar este composto do meio ambiente. A adsorção utilizando carvão ativado tem se mostrado uma boa alternativa de tratamento, sendo obtidas elevadas eficiências de remoção. Portanto, o presente trabalho tem como objetivo estudar a remoção da cafeína por adsorção utilizando carvão ativado. Para isso, foram realizados ensaios de adsorção objetivando encontrar as condições mais adequadas de processo considerando os parâmetros de pH, tempo de residência e concentração de sólido adsorvente. Os melhores resultados dos ensaios de adsorção foram obtidos em pH 6, tempo de residência de 50 min e 10 g L⁻¹ de sólido adsorvente onde foi possível atingir 99% de remoção. Ainda, isotermas de equilíbrio para este sistema foram construídas. Foram avaliados os modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich, sendo que a isoterma de Langmuir representou melhor o sistema. Os valores obtidos para $q_{\text{máx}}$ e K_L foram 31,94 mg g⁻¹ e 0,1464 L mg⁻¹, respectivamente. O método proposto se mostrou eficiente e de baixo custo para a remoção de cafeína.

Palavras-chave: Cafeína. Adsorção. Carvão ativado.

Área Temática: Águas Residuárias

Caffeine removal by adsorption on activated carbon

Abstract

Caffeine is one of the most commonly legal drugs used in the world, being present in food, drinks and medicines. The high consumption reflect in high concentrations of this compound in many environmental matrices, since this is not completely removed by the conventional steps of treatment plants. Therefore it is of great interest the study of effective techniques to remove this compound from the environment. Adsorption using activated carbon has been shown to be a good alternative treatment with high removal efficiencies. Therefore, this paper aims to study the removal of caffeine by adsorption using activated carbon. For this purpose, adsorption tests were carried out aiming to find the most appropriate process conditions considering pH, residence time and concentration parameters of solid adsorbent. The best results of the adsorption tests were obtained at pH 6, residence time of 50 min and 10 g L⁻¹ of solid adsorbent, where it was possible to achieve 99% of removal. Moreover, the equilibrium isotherms were constructed for this system. The mathematical models of Langmuir and Freundlich were evaluated, and the Langmuir isotherm was the one which better represented the system. The values obtained for q_{max} and K_L were 31.94 mg g⁻¹ and 0.1464 L mg⁻¹, respectively. The proposed method was efficient and cost-effective for the removal of caffeine.

Key words: Caffeine. Adsorption. Activated carbon.



1 Introdução

A presença de compostos farmacêuticos em diversas matrizes ambientais como águas superficiais e subterrâneas, efluentes domiciliares e hospitalares e em água potável, é evidenciada por pesquisadores do mundo inteiro (CARBALLA *et al.*, 2004, SODRÉ *et al.*, 2007, VERLICCHI *et al.*, 2012, PESSOA *et al.*, 2014, KOSMA *et al.*, 2014). Estes compostos são consumidos por seres humanos e animais e são absorvidos incompletamente pelo organismo, sendo excretados pela urina ou fezes. Assim, a entrada no meio ambiente ocorre de forma contínua. Entre estes compostos, a cafeína é uma das drogas lícitas mais utilizadas em todo o mundo, estando presente em alimentos, bebidas e medicamentos (TROVO *et al.*, 2013; MARQUES *et al.*, 2013; QI *et al.*, 2013; ZARRELLI *et al.*, 2014).

Estudos indicam a presença da cafeína associada a uma série de medicamentos, como ibuprofeno, naproxeno, diclofenaco, gemfibrozil, bezafibrato, ácido clofibrico, trimetoprima, sulfametoxazol, carbamazepina, triclosan e sinvastatina (OLIVEIRA *et al.*, 2015, KOSMA *et al.*, 2014). Ainda, este composto atua como um indicador de contaminação fecal (Daneshvar *et al.*, 2012). Assim, a detecção desta substância indica a contaminação de uma matriz ambiental e a presença de outros compostos farmacêuticos.

Uma pesquisa realizada pelo Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas (INCTAA, 2013), sediada no Instituto de Química da UNICAMP, revelou altas concentrações de cafeína presente na água potável. Porto Alegre foi a capital que apresentou a maior concentração média, 2257 ngL^{-1} , indicando que as estações de tratamento convencionais não são eficientes para a completa remoção deste composto (CARBALLA *et al.*, 2004, OPPENHEIMER *et al.*, 2007, TERZIC *et al.*, 2008). Assim, é de extrema importância o estudo de técnicas de tratamento eficazes para a eliminação de compostos recalcitrantes.

Dentre as técnicas utilizadas para tratamento, os processos de adsorção utilizando carvão ativado (pó ou granular) tem mostrado um grande potencial na remoção de compostos farmacêuticos, principalmente para componentes apolares (VERLICCHI *et al.*, 2010). A adsorção utilizando carvão ativado é adequada devido à elevada área superficial e a combinação entre sua estrutura porosa e propriedades químicas da superfície. Além disso, apresenta a vantagem da matéria prima ser facilmente adquirida.

Neste contexto, o objetivo geral deste trabalho consiste em estudar a remoção de cafeína de soluções aquosas por adsorção utilizando carvão ativado. Para atingir o objetivo geral, avaliou-se o efeito do pH, tempo de residência e concentração do sólido adsorvente (carvão ativado). Os modelos de Langmuir e Freundlich foram analisados para ajustar os dados experimentais e explicar os mecanismos de adsorção.

2 Metodologia

2.1 Materiais

Utilizou-se como sólido adsorvente, o cartão ativado comercial (Dinâmica), com granulométrica entre 1,68 e 2,00 mm. Como adsorbato foi utilizado a cafeína (Sigma Aldrich) com pureza maior que 99%. Para o ajuste do pH das soluções foram utilizadas soluções de NaOH ($0,1 \text{ molL}^{-1}$) e HCl ($0,1 \text{ molL}^{-1}$) quando necessário. Soluções de cafeína foram preparadas com utilizando água destilada.

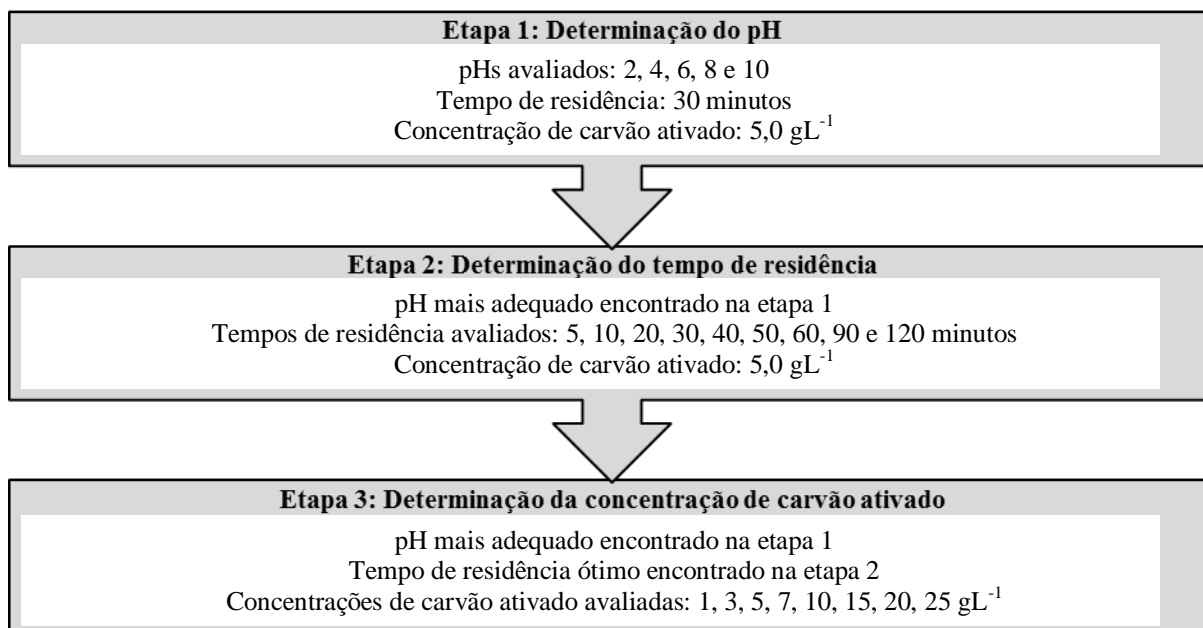
2.2 Ensaios de adsorção

Os ensaios de adsorção foram realizados em frascos Schott de vidro de 250 mL contendo 100 mL de solução de cafeína (20 mgL^{-1}) sob agitação em um agitador de Wagner (Marconi, modelo MA 160BP, ajustado em $28 \pm 2 \text{ rpm}$). Em cada ensaio, o carvão ativado foi



introduzido na solução e os parâmetros de interesse foram ajustados: pH, concentração de sólido adsorvente e tempo de residência. A Figura 1 apresenta as condições dos parâmetros experimentais. Todos os experimentos foram realizados em duplicada. As medidas de pH foram realizadas com um medidor de pH OHAUS (modelo Startec 3100A) e a determinação da concentração residual das soluções de cafeína (após filtração) foi realizada em um espectrofotômetro (Thermo Scientific, modelo Genesis 10S UV-VS) utilizando cubetas de quartzo no comprimento de onda de 273 nm (TROVÓ *et al.*, 2013).

Figura 1. Etapas dos ensaios de adsorção



Para as melhores condições experimentais, obtidas a partir da Figura 1, foram construídas as isotermas de adsorção com variação da concentração da solução de cafeína (10, 20, 30, 40, 60, 80, 100, 125 e 200 mgL⁻¹). A Equação 1 representa o balanço de massa do adsorbato e é utilizada para determinar a concentração de soluto adsorvido.

$$q_{e,exp} = \frac{(C_i - C_e) \times V}{M_s} \quad (1)$$

Sendo q_e a quantidade de soluto sorvido na fase sólida expressa em mgg⁻¹, C_i a concentração de adsorbato inicial expressa em mgL⁻¹, C_e a concentração de equilíbrio ou final do adsorbato expressa em mgL⁻¹, V o volume da solução expresso em L e M_s a massa de adsorvente expressa em g.

Os dados experimentais da concentração da cafeína sorvida na fase sólida adsorvente (q_e) em função da concentração de equilíbrio na fase líquida (C_e) foram ajustados pelos modelos de Langmuir e Freundlich. Os valores dos parâmetros e do coeficiente de determinação (R^2) para as isotermas de adsorção foram obtidos pelo método dos mínimos quadrados para regressão linear. Para isso, foi utilizado o suplemento Solver da planilha eletrônica do Microsoft Office Excel 2007®.

3 Resultados e Discussão

Os ensaios de adsorção foram realizados com o objetivo de determinar as condições experimentais escolhidas para o processo de adsorção de cafeína em carvão ativado. Foram

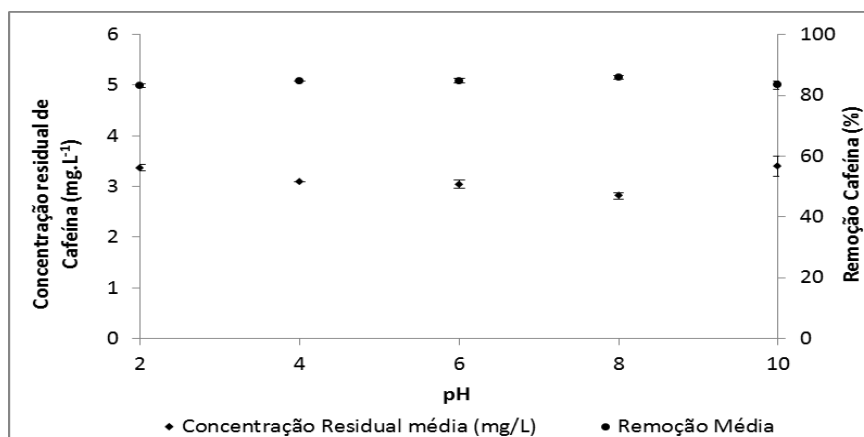


avaliadas a influência do pH da solução, da concentração do sólido adsorvente e o tempo de residência.

3.1 Determinação do pH da solução

A Figura 2 apresenta o efeito do pH na adsorção de cafeína por carvão ativado.

Figura 2. Determinação do pH ótimo da Solução de Cafeína. Condições: tempo de residência de 30 min, concentração de sólido adsorvente $5,0 \text{ g.L}^{-1}$, concentração inicial de aproximadamente 20 mg.L^{-1} de cafeína.

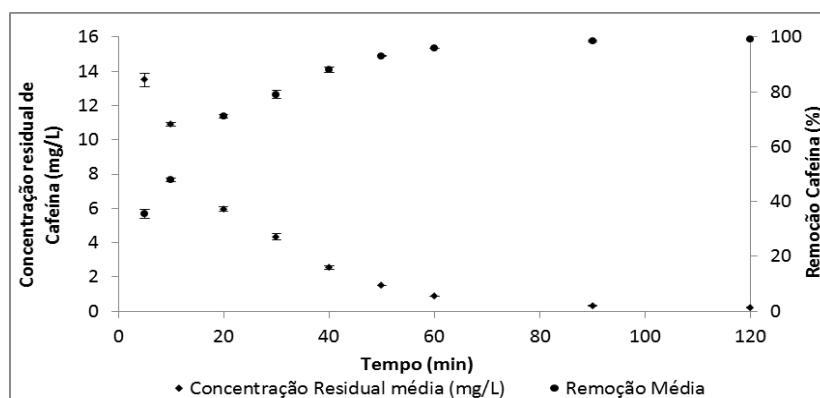


De acordo com a Figura 2, pode-se observar que a eficiência de remoção de cafeína não teve notáveis variações entre os pHs 2 e 8. Assim, considerando a facilidade operacional por ser mais próximo ao pH neutro optou-se utilizar o pH 6 nos experimentos a serem realizados na sequencia. Em pH 6 foi possível obter remoção acima de 84% .

3.2 Determinação do tempo de residência

A Figura 3 apresenta o efeito do tempo de adsorção na remoção e concentração residual da cafeína.

Figura 3. Efeito do tempo de adsorção na remoção e concentração de cafeína. Condições: pH:6,0; concentração de sólido adsorvente 5 g.L^{-1} , concentração inicial de aproximadamente 20 mg.L^{-1} de cafeína.



Pode ser observado na Figura 3 que até o tempo de 50 minutos ainda há aumento na remoção devido à existência de sítios ativos ainda não ocupados no material adsorvente. Após

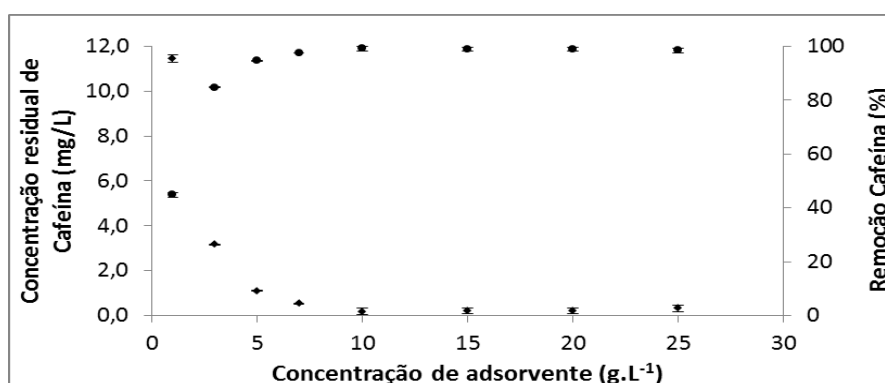


serem ocupados pelo adsorbato, estes sítios livres tendem a diminuir, levando ao ponto de equilíbrio entre a adsorção e a dessorção da cafeína no adsorvente. É possível identificar também, pela Figura 3, que o equilíbrio foi atingido em 120 min de adsorção onde a remoção foi de 99%. Os resultados mostram que o tempo de residência neste caso, mesmo que o equilíbrio tenha sido atingido em 120 min, pode ser considerado 50 min. Isto pois, a partir deste tempo, a eficiência na remoção não aumenta significativamente (93 e 99% para os tempos de 50 e 120 min). Considera-se também, a redução no tempo do experimento (de 120 min para 50 min). Sabe-se que elevados tempos de residência impactam em equipamentos maiores e maior gasto de energia, resultando em áreas maiores para a instalação da planta de tratamento. Sendo assim, o tempo ótimo para adsorção de cafeína foi estabelecido em 50 min.

3.3 Determinação da concentração de sólido adsorvente

A Figura 4 mostra o efeito da concentração de adsorvente na concentração final de cafeína em solução.

Figura 4. Efeito da variação da concentração de sorvente na remoção de cafeína. Condições: pH 6,0, tempo de sorção de 50 min, concentração inicial de aproximadamente 20 mg.L⁻¹ de cafeína.



Na Figura 4 é possível observar que a concentração residual da cafeína diminui gradualmente até a concentração de 10 g.L⁻¹ de adsorvente. A maior remoção atingida foi em 10 g.L⁻¹, nesta concentração a remoção foi de 99,2% e a solução apresentou uma concentração residual média de 0,17 mg.L⁻¹. Os resultados obtidos podem ser explicados por avaliação do comportamento da área total de sorção. Segundo Nam *et al.* (2014) elevadas concentrações de adsorvente possibilitam um aumento da área superficial de adsorção. Logo, há um acréscimo do número de sítio ativos disponíveis, resultando no aumento das chances de uma molécula do soluto ficar adsorvida no adsorvente até que o equilíbrio seja estabelecido. Quando o sistema entra em equilíbrio (concentrações de sólido acima de 10 g.L⁻¹) mesmo continuando a aumentar a quantidade de adsorvente, este não exerce mais uma grande influência sobre a remoção uma vez que as interações entre soluto-soluto em baixas concentrações de soluto são mais fortes que as interações soluto-adsorvente.

3.4 Isotermas de adsorção

As isotermas de sorção representam a relação de equilíbrio existente entre o soluto na solução e o adsorbato retido no adsorvente, em uma determinada temperatura. Os valores estimados dos parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich e os valores da análise estatística para a adsorção de cafeína em solução aquosa são apresentados na Tabela 1.



Tabela 1. Parâmetros das isotermas de Freundlich, Langmuir e análise estatística para a adsorção de cafeína em carvão ativado.

Freundlich		Langmuir	
k_f	6,47	$q_{m\acute{a}x}$	31,94
n	2,54	K_L	0,1464
R^2	0,8994	R^2	0,9886
Erro =	2,3	Erro =	0,747

Para a isoterma de Freundlich, os valores obtidos para K_f e n foram de 6,47 ($\text{mg.g}^{-1}/(\text{L.mg}^{-1})$) e 2,54 respectivamente (vide Tabela 1). Treybal (1981) demonstrou, através de cálculos matemáticos, que, quando n (constante empírica de Freundlich) está entre 1 e 10, a sorção será favorável. Portanto, o parâmetro n de Freundlich está relacionado com a intensidade da interação do sorbato com o sorvente. Como o valor de n obtido neste trabalho é igual a 2,54, o processo é favorável. Considerando os valores obtidos de R^2 e erro experimental (vide Tabela 1) verifica-se que o modelo de Freundlich não se ajustou a nenhum dos parâmetros de forma satisfatória. Para o modelo de Freundlich, o valor do coeficiente de determinação (R^2) foi 0,8994, desvio e erro de 2,3.

Os resultados obtidos mostram que o melhor ajuste aos dados experimentais foi dado pelo modelo de Langmuir, pois esse apresentou maior coeficiente de determinação (0,9886) e menor erro experimental (0,747) o que representa uma menor variação entre os dados experimentais e calculados quando comparado ao modelo de Freundlich. Para a isoterma de Langmuir, os valores obtidos para K_L e $q_{m\acute{a}x}$ foram 0,1464 (L.mg^{-1}) e 31,94 (mg.g^{-1}), respectivamente. Tal resultado indica que a adsorção ocorreu em uma monocamada, o que caracteriza a quimiossorção (adsorção química). Ou seja, a energia de adsorção para cada molécula é igual e independente da cobertura superficial, de modo que a adsorção ocorreu apenas em sítios localizados sem interação entre as moléculas adsorvidas.

4 Conclusões

De acordo com os dados obtidos experimentalmente, o pH escolhido para a adsorção de cafeína foi de pH 6. O tempo de residência e a concentração do sorvente mais adequadas foram de 50 minutos e 10 g L^{-1} , respectivamente. Nestas condições a remoção média obtida foi de 99,2%.

O melhor ajuste das isotermas foi obtido pelo modelo de Langmuir, indicando que a adsorção, nas concentrações estudadas, ocorreu em monocamada. O valor do coeficiente de determinação foi 0,9886, indicando que a isoterma de Langmuir representa os dados experimentais.

O processo de adsorção utilizando carvão ativado demonstrou ser um método eficiente para a remoção de cafeína de soluções aquosas. O desenvolvimento da técnica para utilização em grande escala nas ETEs é promissora, entretanto, estudos adicionais são necessários, pois os parâmetros obtidos com os testes em batelada são diferentes dos obtidos em processos contínuos, como colunas de leito fixo ou fluidizado.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES e ao CNPq pelas bolsas de estudo e à FAPERGS (Projeto N° 13.2002-6) pelo apoio financeiro neste trabalho.



Referências

- CARBALLA, M.; OMIL, F.; LEMA, J.; LLOMPART, M.; GARCIA-JARES, C.; RODRIGUES, I.; GOMES, M.; TERNES, T. Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. **Water Research**, v. 38, p. 2918-292, 2004.
- DANESHVAR, A.; ABOULFADL, K.; VIGLINO, L.; BROSEUS, R.; SAUVÉ, S.; MADOUX-HUMERY, A.-S.; WEYHENMEYER, G.A.; PRÉVOST, M., Evaluation pharmaceuticals and caffeine as indicators of fecal contamination in drinking water sources of the Greater Montreal region. **Chemosphere**, v. 88, p. 131-139, 2012.
- KOSMA, C.I., LAMBROPOULOU, D.A. E ALBANIS, T. A., Investigation of PPCPs in wastewater treatment plants in Greece: Occurrence, removal and environmental risk assessment. **Science of the Total Environment**, v. 466-467, p. 421-438, 2014.
- MARQUES R.R.N., SAMPAIO M.J., CARRAPI P.M., SILVA C.G., MORALES-TORRESA S., DRAZIC G., FARIA J.L., SILVA ADRIAN M.T. Photocatalytic degradation of caffeine: Developing solutions for emerging pollutants. **Catalysis today**, v. 209, p. 108-115, 2013.
- NAM, S-W., CHOI, D. J., KIM, S-K., HER, N., ZOH, K-D. Adsorption characteristics of selected hydrophilic and hydrophobic micropollutants in water using activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 270, p. 144 -152, 2014.
- OLIVEIRA, T.S.; MURPHY, M.; MENDOLA, N.; WONG, V.; CARLSON, D.; WARING, L., Characterization of Pharmaceuticals and Personal Care products in hospital effluent and wastewater influent/effluent by direct-injection LC-MS-MS. **Science of the Total Environment**, v. 518-519, p. 459-478, 2015.
- OPPENHEIMER, J.; STEPHENSON, R.; BURBANO, A.; LIU, L., Characterizing the passage of personal care products through wastewater treatment processes. **Water Environment Research**, v. 79 (13), p. 2564-2577, 2007.
- PESSOA, G.P.; SOUZA, N.C.; VIDAL, C.B.; ALVES, J.A.C; FIRMINO, P.I.M; NASCIMENTO, R.F.; SANTOS, A.B., Occurrence and removal of estrogens in Brazilian wastewater treatment plants. **Science of the Total Environment**, v. 490, p. 288-295, 2014.
- SODRÉ, F.F, MONTAGNER, C.C., LOCATELLI, M.A.F, JARDIM, W.F., Ocorrência de Interferentes Endócrinos e Produtos Farmacêuticos em Águas Superficiais da Região de Campinas (SP, Brasil). **Jornal da Sociedade Brasileira de Ecotoxicologia**, v. 2, p. 187 – 196, 2007.
- TERZIC, S.; SENTA, I.; AHIL, M.; GROS, M.; PETROVIC, M.; BARCELÓ, D.; MULLER, J.; KNEPPER, T.; MARTI, I.; VENTURA, F.; JOVANCIC, P.; JABUCAR, D., Occurrence and fate of emerging wastewater contaminants in Western Balkan Region. **Science of the Total Environment**, v. 399, p. 66-77, 2008.
- TREYBAL, R.E. **Mass Transfer Operations**, third ed., McGraw-Hill, New York, 1981.
- TROVÓ, A.G.; SILVA, T. F. S.; JUNIOR, O. G.; MACHADO, A. E. H.; NETO, W. B.; JUNIOR, P. S. M.; DANIEL, D., Degradation of caffeine by photo-Fenton process:



Optimization of treatment conditions using experimental design. **Chemosphere**, v. 90, p. 170-175, 2013.

VERLICCHI, P.; AUKIDY, M. A.; GALLETTI, A.; PETROVIC, M.; BARCELÓ, D., Hospital effluent: Investigation of the concentrations and distribution of pharmaceuticals and environmental risk assessment. **Science of the Total Environment**, v. 430, p. 109-118, 2012.

VERLICCHI, P.; GALLETTI, A.; PETROVIC, M.; BARCELÓ, D., Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment options. **Journal of Hydrology**, v. 389, p. 416-428, 2010.

QI, F., CHU, W., XU, B. Catalytic degradation of caffeine in aqueous solutions by cobalt-MCM41 activation of peroxydisulfate. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 134-135, p. 324-332, 2013.

ZARRELLI A., DELLA GRECA M., IESCE M.R., LAVORGNA M., TEMUSSI F., SCHIAVONE L., CRISCUOLO E., PARRELLA A., PREVITERA L. AND ISIDORI M. Ecotoxicological evaluation of caffeine and its derivatives from a simulated chlorination step. **Science of Total Environment**, v. 470-471, p. 453-458, 2014.