



## **Remoção de cafeína em solução aquosa por processo de adsorção em batelada utilizando carvão ativado comercial**

**Marcela Andrea Espina de Franco<sup>1</sup>, Liliana Amaral Féris<sup>2</sup>, Rafael de Pelegrini Soares<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Sul (marcela.eq@gmail.com)

<sup>2</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Sul (liliana@enq.ufrgs.br)

<sup>3</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Sul (rafael@enq.ufrgs.br)

### **Resumo**

A cafeína é um indicador de contaminação antropogênica que vem sendo amplamente detectado no meio ambiente e também em efluentes. Ainda, é crescente a demanda por técnicas capazes de remover estes poluentes chamados emergentes. Assim, o presente trabalho teve como objetivo estudar a adsorção da cafeína em processo de batelada utilizando carvão ativado comercial como sólido sorvente. A influência das principais variáveis do processo como pH da solução, concentração de carvão e tempo de contato foram avaliados. Os resultados obtidos mostraram que a variação do pH não indicou efeito significativo sobre o percentual de remoção da cafeína por adsorção. Nas condições estudadas, a melhor concentração de carvão foi de 7,5 g L<sup>-1</sup> e o tempo até que se atingisse o equilíbrio de sorção foi de cerca de uma hora. A avaliação de três modelos de isotermas permitiu observar que a adsorção da cafeína no carvão ativado comercial é descrita mais adequadamente pelo modelo de Sips quando comparada às isotermas de Langmuir e Freundlich. A técnica aplicada demonstrou potencial para aplicação na remoção deste tipo de poluente.

Palavras-chave: Adsorção. Cafeína. Contaminantes Emergentes.

Área Temática: Águas Residuárias.

## **Caffeine removal in aqueous solution through batch adsorption process using commercial activated carbon**

### **Abstract**

*Caffeine is an indicator of the anthropogenic contamination and it has been widely detected in the environment and also in wastewaters. There is a growing demand for techniques to remove these so-called emerging pollutants. Thus, the present work aimed to study the adsorption of caffeine through a batch process using commercial activated carbon. Process variables such as pH, activated carbon concentration and contact time between pollutant and the sorbent were evaluated. No significant effects were found with different initial pHs on the caffeine removal percentage. The best sorbent concentration was 7.5 g L<sup>-1</sup> and the adsorption equilibrium was reached after approximately one hour of contact. Three adsorption isotherms were compared: Langmuir, Freundlich and Sips. The Sips isotherm model was the most appropriate for fitting the experimental data. The applied technique showed great potential for application in the removal of this type of pollutant.*

*Key words: Adsorption. Caffeine. Emerging contaminants.*

*Theme Area: Wastewater.*



## 1 Introdução

A presença de substâncias químicas características da ação antropogênica no meio ambiente, particularmente em ambientes aquáticos, tem sido reconhecida como um importante problema para a Química Ambiental. Segundo Petrović et al. 2003, a ocorrência e o tratamento de contaminantes orgânicos em efluentes, além da produção de água potável são problemas de grande relevância no que diz respeito ao reuso das fontes de água. Dentre estes poluentes encontram-se fármacos, drogas ilícitas, surfactantes, produtos de uso pessoal, entre outros.

Muitas tecnologias podem ser vistas como alternativas viáveis para promover maior remoção de compostos orgânicos em água. Dentre estas podem ser citados os processos oxidativos avançados, tratamentos biológicos, processos de precipitação-coagulação, separação por membranas, troca iônica e sistemas de adsorção (SOTELO et al., 2012).

A adsorção em carvão ativado de compostos orgânicos presentes em água e efluentes tem sido amplamente estudada, principalmente pela viabilidade de sua aplicação em escala industrial (POUREDETAL & SADEGH, 2014). Várias classes de compostos farmacêuticos têm sido estudados, entre os quais se encontram antibióticos (POUREDETAL & SADEGH, 2014, antiinflamatórios (SOTELO et al., 2012), antidepressivos (CALISTO et al., 2014; JARIA et al., 2015) e hormônios (FERNANDES et al., 2012).

A cafeína é um composto estimulante muito utilizado em medicamentos, e serve como indicador da poluição humana, uma vez que sua presença no meio ambiente pode ser atribuída quase que totalmente às atividades humanas (ÁLVAREZ et al., 2015; SOTELO et al., 2014). Valcárcel et al. (2011) identificaram que a cafeína é o fármaco ativo encontrado em maior concentração em rios e águas de abastecimento da região de Madrid (Espanha), ainda que na ordem de  $\text{ng L}^{-1}$ . Bueno et al. (2012) fizeram a mesma constatação quando monitoraram a concentração do composto em plantas de tratamento de efluentes em um período de dois anos, reportando concentrações na ordem de  $\mu\text{g L}^{-1}$ . A presença em outras fontes de água como em aquíferos também é relatada por Jurado et al. (2012).

Ainda que a remoção da cafeína no tratamento convencional de efluentes apresente percentual satisfatório, superior a 80%, ele não é capaz de removê-la por completo (BUENO et al., 2012). Canela et al. (2014) afirmam que a presença de cafeína em águas de abastecimento pode indicar também a existência e, consequentemente, a exposição humana a outros contaminantes. Os riscos que eles oferecem à saúde pública ainda são desconhecidos e carecem de estudos (VALCARCÉL et al., 2011). No entanto, os efeitos psicotrópicos que compostos farmacologicamente ativos oferecem não podem ser negligenciados (HUERTA-FONTELA et al, 2008)

Neste contexto, o presente trabalho tem como principal objetivo estudar o processo de adsorção da cafeína em batelada utilizando carvão ativado comercial. Para isso, foram avaliados os efeitos das principais variáveis que influenciam o processo de sorção como o pH da solução, concentração de carvão e o tempo de contato. Por fim, foi realizado um estudo de isoterma de equilíbrio comparando os três modelos mais utilizados pela literatura científica: Langmuir, Freundlich e Sips.

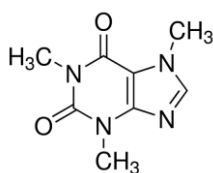


## 2 Materiais e Métodos

### 2.1 Materiais

A cafeína (CAS 58-08-2, 99%) utilizada nos experimentos foi fornecida pela Sigma-Aldrich (Figura 1). O carvão ativado granulado foi adquirido da Dinâmica (CAS 7440-44-0). Antes de ser utilizado nos experimentos o carvão foi peneirado (granulometria média entre 1,168 e 2,362 mm), lavado com água destilada e seco à temperatura ambiente. Os ensaios de adsorção em batelada foram realizados em frascos *schott* com capacidade de 250 mL. O contato solução – adsorvente foi feito em agitador de Wagner (Marconi, MA 160BP) na frequência de 28 ( $\pm 2$ ) rpm. A temperatura de realização dos ensaios foi a ambiente, em torno de 20°C.

Figura 1 – Molécula da cafeína.



### 2.2 Preparação dos ensaios

As soluções aquosas com diferentes concentrações de cafeína foram preparadas a partir da diluição de uma solução-mãe de 500 mg L<sup>-1</sup> em água destilada. O volume de solução utilizada nos experimentos foi de 100 mL. O pH foi medido em um pHmetro (Ohaus, Starter 3100) previamente calibrado. Quando necessário, o pH foi ajustado com NaOH 0,5 M e HCl 0,1 M. A massa de carvão foi pesada em uma balança semi-analítica (Ohaus, Adventurer AR3130, precisão de 0,001 g). O tempo de adsorção foi medido em um cronômetro digital e tinha início quando o carvão era adicionado à solução de cafeína contida no frasco *schott*.

### 2.3 Metodologia analítica

Após o processo de adsorção a solução foi filtrada (Papel filtro Quanty JP40 – faixa branca) com o intuito de separar a fase aquosa do carvão. A cafeína em solução foi quantificada em um espectrômetro UV/Visível (Thermo Scientific, Genesys 10S UV-Vis) no comprimento de onda de 273 nm.

### 2.4 Experimentos de adsorção em batelada

Neste estudo foram avaliadas as principais variáveis que influenciam o processo de adsorção: pH, concentração de sólido sorvente e tempo de sorção.

Para avaliar o efeito do pH, as soluções de cafeína tiveram seus valores ajustados entre os pHs 2 e 10. O pH 6 correspondeu à condição natural da solução, a qual apresentou pH próximo a este valor. Neste ensaio foi utilizada uma concentração de cafeína de 20 mg L<sup>-1</sup>, concentração de carvão de 5 g L<sup>-1</sup> e tempo de sorção de 1 h.

Para avaliar o efeito da concentração de carvão na sorção da cafeína, ensaios foram realizados com valores entre 1 e 15 g L<sup>-1</sup>. A concentração de cafeína foi de 20 mg L<sup>-1</sup>, tempo de sorção de 1 h e o pH referente ao encontrado no ensaio de pH descrito anteriormente.

A fim de avaliar a influência do tempo de contato, foram realizados experimentos com 20 mg L<sup>-1</sup> de cafeína, concentração de carvão e pH referentes aos ensaios realizados.



Por último, foi avaliada a quantidade de cafeína adsorvida na condição de equilíbrio (equação 1) partindo de soluções com concentrações entre 10 e 300 mg L<sup>-1</sup>.

$$q_e = (C_0 - C_e) * V / m \quad (1)$$

Onde:  $q_e$  é a quantidade de cafeína adsorvida por grama de sorvente (mg g<sup>-1</sup>);  $C_0$  e  $C_e$  correspondem às concentrações de cafeína inicial e no equilíbrio (mg L<sup>-1</sup>), respectivamente;  $V$  é o volume da solução (L) e  $m$  representa a massa de sólido sorvente (g).

Foram realizados ajustes dos dados experimentais às equações das principais isotermas: Langmuir (equação 2), Freundlich (equação 3) e Sips (equação 4).

$$q_e = q_L * k_L * C_e / (1 + k_L * C_e) \quad (2)$$

$$q_e = k_F * C_e^{1/n} \quad (3)$$

$$q_e = q_s * k_s * C_e^\gamma / (1 + k_s * C_e^\gamma) \quad (4)$$

Onde:  $q_L$  é a constante de capacidade máxima de sorção, expressa por grama de sorvente (mg g<sup>-1</sup>);  $k_L$  é a constante de Langmuir correspondente à energia de sorção (L mg<sup>-1</sup>);  $C_e$  corresponde à concentração de cafeína no equilíbrio (mg L<sup>-1</sup>);  $k_F$  ((mg g<sup>-1</sup>)/(L mg<sup>-1</sup>)<sup>1/n</sup>) e  $n$  são parâmetros empíricos de Freundlich que medem a capacidade de adsorção e a intensidade de adsorção, respectivamente;  $q_s$  (mg g<sup>-1</sup>) é a constante de capacidade máxima de sorção expressa por grama de sorvente;  $k_s$  (L mg<sup>-1</sup>)<sup>1/γ</sup> é a constante de equilíbrio de Sips e  $\gamma$  é um parâmetro adimensional que caracteriza a heterogeneidade do sistema.

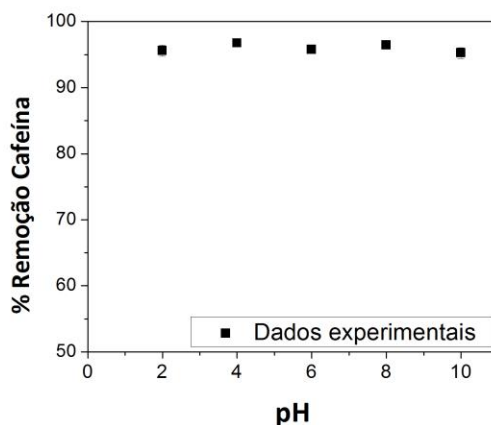
### 3 Resultados e Discussão

Os ensaios de sorção em batelada foram realizados com o objetivo de determinar as condições experimentais mais favoráveis para promover a sorção da cafeína em carvão ativado comercial. Para tanto, as principais variáveis que influenciam o processo de adsorção foram avaliadas: pH, concentração de sólido sorvente e tempo de sorção.

#### 3.1 Efeito do pH

Segundo Sotelo et al. (2012) adsorção pode ser influenciada pelo pH devido à existência de interações eletrostáticas e não-eletrostáticas entre o íon em solução e a superfície do sólido. Na Figura 2 pode-se observar que o pH inicial da solução não apresentou influência significativa no percentual de remoção de cafeína após 1h. Logo, para os demais ensaios foi utilizado o pH natural da solução, em torno de 6.

Figura 2 – Influência do pH na sorção da cafeína em carvão ativado ( $C_0 = 20$  mg L<sup>-1</sup>,  $C_{\text{carvão}} = 5$  g L<sup>-1</sup> e tempo de 1 h).

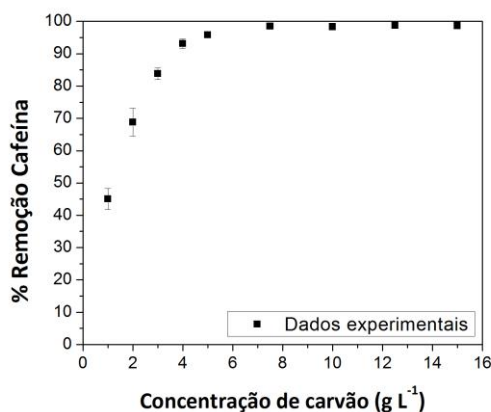




### 3.2 Efeito da concentração de sólido sorvente

Na Figura 3 observa-se que a concentração de carvão exerce na adsorção da cafeína em solução aquosa. Um aumento no percentual de remoção do poluente com o aumento da concentração de carvão pode ser atribuído ao aumento da área superficial e da disponibilidade de mais sítios ativos de sorção (NAZARI et al. 2015). Já para valores acima de  $7,5 \text{ g L}^{-1}$  o percentual de cerca de 98% de remoção de cafeína não é excedido, mesmo com o aumento do teor de carvão. Resultados semelhantes foram encontrados para fármacos como a cefalexina (POURETEDAL & SADEGH, 2014; NAZARI et al., 2015) e metais como o cromo (SARI & TUZEN, 2008). Portanto, para os ensaios posteriores foi adotada a concentração de  $7,5 \text{ g L}^{-1}$  de carvão na solução.

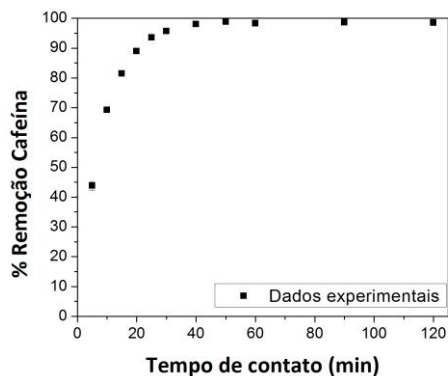
Figura 3 – Influência da concentração de carvão ativado na sorção da cafeína ( $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ , pH natural  $\cong 6$  e tempo de 1 h).



### 3.3 Efeito do tempo de residência

O tempo de contato da solução com o sólido sorvente é muito importante para que se possa observar a condição de equilíbrio de adsorção. Ensaios foram realizados em determinados intervalos de tempo, de 5 minutos até 2 h. Os dados obtidos e apresentados na Figura 4 revelam que a sorção ocorre majoritariamente nos primeiros 50 minutos de contato da solução de cafeína com o carvão. Após este tempo, a solução se torna mais diluída e a estabilização da concentração de soluto tende a aumentar, havendo maior dificuldade em se remover os últimos traços do soluto da solução (FERNANDES et al., 2011). A máxima remoção atingida foi em torno de 98%.

Figura 4 – Efeito do tempo de contato da solução de cafeína no carvão ativado comercial ( $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ , pH natural  $\cong 6$  e tempo de 1 h).

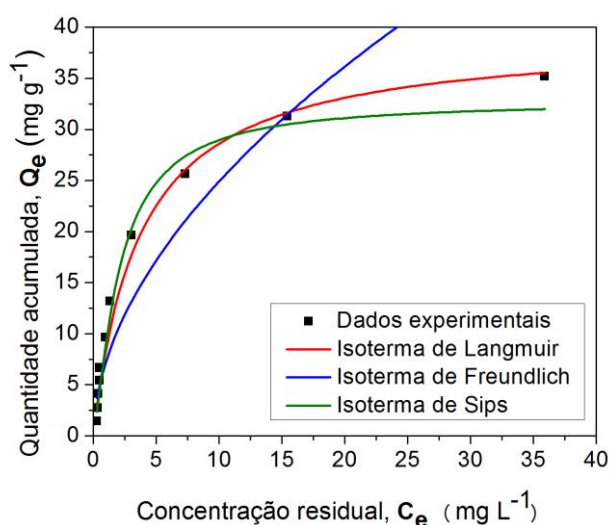




### 3.4 Isotermas de adsorção

Segundo Zeledon-Toruno et al. (2007), a adsorção parece ocorrer em dois estágios. Primeiro, a molécula em solução é rapidamente adsorvida nos macro e mesoporos do carvão ativado. Depois, ocorre uma lenta migração do composto adsorvido para sítios menos acessíveis dentro do carvão. Na Figura 5 são apresentadas as concentrações da cafeína em equilíbrio com as respectivas quantidades sorvidas na condição de equilíbrio, assim como os ajustes das isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips. Os parâmetros encontrados, assim como os coeficientes de determinação para cada modelo constam na Tabela 1.

Figura 5 – Isotermas de sorção da cafeína em carvão ativado ( $C_{\text{carvão}} = 7,5 \text{ g L}^{-1}$ , pH natural  $\cong 6$  e tempo de 1 h).



Entre as três isotermas avaliadas aquela que apresentou melhor ajuste dos dados experimentais foi a isoterma de Sips devido ao melhor coeficiente de determinação ( $R^2$ ) atingido. Este resultado indica que em baixas concentrações de cafeína a adsorção segue a isoterma de Freundlich, que prevê uma adsorção reversível e não restrita a uma monocamada. Já em concentrações mais elevadas do poluente, a adsorção ocorre em monocamada, característica principal da isoterma de Langmuir. Segundo Haro (2013), o valor do indicador de heterogeneidade de superfície  $\gamma$  maior que 1 (Equação 4) sugere que superfície tornou-se mais homogênea, o que pode ser confirmado pelo melhor ajuste do modelo de Langmuir do que o de Freundlich.

Tabela 1 – Parâmetros ajustados das isotermas de adsorção.

Langmuir		Freundlich		Sips	
Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor
$q_{\text{máx}}$	39,2201	$k_f$	7,2119	$q_{\text{máx}}$	32,7758
$k_L$	0,2697	$n$	1,8583	$K_L$	0,3811
				$\gamma$	1,2990
$R^2$	0,9812	$R^2$	0,8931	$R^2$	0,9891

Assim como em Álvarez et al. (2015), o modelo de Sips apresentou o melhor ajuste dos dados experimentais de sorção de cafeína. Um dos principais motivos se deve a maior complexidade da sua equação, assim como a adição de mais um parâmetro quando comparado aos modelos clássicos de Langmuir e Freundlich. Resultados





semelhantes foram encontrados com o ácido benzoico (POUYA et al. 2015), bisfenol-A (HARO, 2013) e com os íons cobre, níquel e cobalto (RAMOS et al. 2015).

#### 4 Conclusão

Os experimentos realizados indicam que a adsorção em carvão ativado é um processo viável para a remoção de cafeína em água. Após a realização dos ensaios foi possível verificar que a adsorção deste composto não é afetada pela variação do pH do meio. Diferentes concentrações do sorvente foram avaliadas no processo em batelada, onde se verificou que com  $7,5 \text{ g L}^{-1}$  de carvão o percentual de remoção atinge 98%, seu máximo valor. O ensaio de tempo demonstrou que nesta concentração o equilíbrio de sorção é atingido após 50 minutos. Por fim, o estudo das isoterms de equilíbrio indicou que a adsorção da cafeína é descrita mais adequadamente pela isoterma de Sips.

#### Referências

ÁLVAREZ, S.; RIBEIRO, R.S.; GOMES, H.T.; SOTELO, J.L. et al. “*Synthesis of carbon xerogels and their application in adsorption studies of caffeine and diclofenac emerging contaminants*”. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 95, 2015, pg. 229-238.

BUENO, M. J. M.; GOMEZ, M. J.; HERRERA, S.; HERNANDO M. D. et al. “*Occurrence and persistence of organic emerging contaminants and priority pollutants in five sewage treatment plants of Spain: Two years pilot survey monitoring*”. **Environmental Pollution**, v. 164, 2012, pg. 267-273.

CALISTO, V.; FERREIRA, C.I.A.; SANTOS, S.M.; GIL, M.V. et al. “*Production of adsorbents by pyrolysis of paper mill sludge and application on the removal of citalopram from water*”. **Bioresource Technology**, v. 166, Maio de 2014, pg. 335-344.

CANELA, Maria Cristina; JARDIM, Wilson F.; SODRÉ, Fernando Fabríz; GRASSI, Marco Tadeu. **Cafeína em Águas de Abastecimento Público no Brasil**. São Carlos: Editora Cubo, 2014. 96 p.

FERNANDES, A.N.; GIOVANELA, M.; ALMEIDA, C.A.P.; ESTEVES, V.I. et al. “*Remoção dos hormônios  $17\beta$ -estradiol e  $17\alpha$ -etinilestradiol de soluções aquosas empregando turfa decomposta como material adsorvente*”. **Química Nova**, v. 34, n. 9, Junho de 2011, pg. 1526-1533.

HARO, N. K. **Remoção de bisfenol-A por adsorção**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013, 120p.

HUERTA-FONTELA, M., GALCERAN M. T., MARTINALONSO, J., VENTURA, F. “*Occurrence of psychoactive stimulatory drugs in wastewaters in north-eastern Spain*”. **Science of the Total Environment**, v. 397, n. 1-3, 2008, pg. 31-40.

JARIA, G.; CALISTO, V.; GIL, M.V.; OTERO, M. et al. “*Removal of fluoxetine from water by adsorbent materials produced from paper mill sludge*”. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 448, Fevereiro de 2015, pg. 32-40.



JURADO, A.; VÁZQUEZ-SUÑÉ, E.; CARRERA, J.; ALDA, M. L. et al. “*Emerging organic contaminants in groundwater in Spain: A review of sources, recent occurrence and fate in a European context*”. **Science of the Total Environment**, 2012, v. 440, pg. 82-94.

NAZARI, G.; ABOLGHASEMI, H.; ESMAIELI, M. “*Batch adsorption of cephalexin antibiotic from aqueous solution by walnut shell-based activated carbon*”. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 000 (in press), Junho de 2015, pg. 1-9.

PETROVIĆ, M; GONZALEZ, S.; BARCELO, D. “*Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water.*”. **Trac-Trends in Analytical Chemistry**, v. 22, 2003, pg. 685-696.

POURETEDAL, H.R.; SADEGH, N. “*Effective removal of Amoxicillin, Cephalexin, Tetracycline and Penicillin G from aqueous solutions using activated carbon nanoparticles prepared from vine wood*”. **Journal of Water Process Engineering**, v.1, Abril de 2014, pg. 64-73.

POUYA, E.S.; ABOLGHASEMI, H.; ASSAR, M.; HASHEMI, S.J. et al. “*Theoretical and experimental studies of benzoic acid batch adsorption dynamics using vermiculite-based adsorbent*”. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 93, 2015, pg. 800-811.

RAMOS, S.N.C.; XAVIER, A.L.P.; TEODORO, F. S.; ELIAS, M.M.C. et al. “*Modeling mono- and multi-component adsorption of cobalt(II), copper(II), and nickel(II) metal ions from aqueous solution onto a new carboxylated sugarcane bagasse. Part I: Batch adsorption study*”. **Industrial Crops and Products**, v. 74, Junho de 2015, pg. 357-371.

SARI, A.; TUZEN, M. “*Biosorption of total chromium from aqueous solution by red algae (Ceramium virgatum): Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies*”. **Journal of Hazardous Materials**, v. 160, Março de 2008, pg. 349-355.

SOTELO, J.L.; RODRÍGUEZ, A.; GARCÍA, J. “*Removal of caffeine and diclofenac on activated carbon in fixed bed column*”. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, 2012, pg. 967-974.

SOTELO, J.L.; OVEJERO, G.; RODRÍGUEZ, A.; ÁLVAREZ, S. et al. “*Competitive adsorption studies of caffeine and diclofenac aqueous solutions by activated carbono*”. **Chemical Engineering Journal**, v. 240, 2014, pg. 443-453.

VALCARCEL, Y.; GONZÁLEZ, A.S.; RODRÍGUEZ-GIL, J. L.; GIL, A. et al. “*Detection of pharmaceutically active compounds in the rivers and tap water of the Madrid Region (Spain) and potential ecotoxicological risk.*”. **Chemosphere**, v. 84, n. 10, Junho de 2011, pg. 1336-1348.

ZELEDON-TORUNO, Z.C.; LAO-LUQUE, C.; DE LAS HERAS, C.C.; SOLE-SARDANS, M. “*Removal of PAHs from water using an immature coal (leonardite)*”. **Chemosphere**, v. 67, n. 3, 2007, pg. 505-512.