

# REMOÇÃO DE CAFEÍNA EM SOLUÇÃO AQUOSA UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO COM ÓXIDO DE GRAFENO EM COLUNA DE LEITO FIXO

Caio Luiz Rodrigues de Souza<sup>1</sup>, Gessica Wernke<sup>2</sup>, Talles Neves de Toffolli<sup>3</sup>, Marcelo Fernandes Vieira<sup>4</sup>, Rosângela Bergamasco<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Mestrando em Engenharia Química, UEM, Maringá/PR, caioluiz0606@hotmail.com

<sup>2</sup> Doutora em Engenharia Química, UEM, Maringá/PR, gessica.wernke@hotmail.com

<sup>3</sup> Mestrando em Engenharia Química, UEM, Maringá/PR, tallesndt@gmail.com

<sup>4</sup> Coorientador, Doutor em Engenharia Química, Docente do Departamento de Engenharia Química, UEM, Maringá/PR, mfvieira2@uem.br

<sup>5</sup> Orientadora, Doutora em Engenharia Química, Docente do Departamento de Engenharia Química, UEM, Maringá/PR, ro.bergamasco@hotmail.com

## RESUMO

A cafeína é uma substância encontrada em diversas espécies vegetais, como café, cacau, guaraná entre outros, também pode ser encontrada em fármacos. Essa substância é considerada um contaminante orgânico emergente, sendo facilmente encontrada em efluentes. Desta forma, tratamentos alternativos e de baixos custos, como o processo de adsorção, se tornam alternativas cada vez mais interessantes para otimizar os custos do processo. Sendo assim, o objetivo desse trabalho é a verificação da eficiência do carvão ativado com óxido de grafeno para a remoção da cafeína em solução aquosa em coluna de leito fixo. Os ensaios em coluna de leito fixo foram realizados em fluxo ascendente, com uma solução sintética de 25 mg L<sup>-1</sup> da cafeína. As amostras foram coletadas em intervalos pré-determinados e as concentrações foram analisadas em espectrofotômetro de UV-VIS. Investigou-se a influência da vazão de alimentação (8, 6 e 4 mL min<sup>-1</sup>) em uma altura de leito de 5 cm. A fim de determinar a capacidade de adsorção do carvão ativado com óxido de grafeno, foram montadas as curvas de rupturas. Com os resultados obtidos concluiu-se que o adsorvente utilizado obteve ótimos resultados, podendo atestar o objetivo do trabalho: verificar a eficiência do carvão ativado com óxido de grafeno na remoção da cafeína.

**PALAVRAS-CHAVE:** Adsorção; Fármacos; Efluentes.

## 1 INTRODUÇÃO

A debilidade das políticas públicas nacionais, juntamente com um saneamento básico enfraquecido e o aumento populacional caótico das grandes cidades, é tida como a encarregada primária do decréscimo da qualidade dos recursos hídricos (RAIMUNDO, 2011). De acordo com o Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas (INCTAA, 2014), os contaminantes emergentes são um conjunto de substâncias sintéticas ou naturais considerado iminentemente tóxico aos seres vivos e, também, ao meio ambiente. Estes contaminantes encontrados em ambientes aquáticos podem ser divididos em seis grupos: fármacos, produtos de higiene pessoal, hormônios esteroides, surfactantes, produtos químicos industriais e pesticidas (LUO *et al.*, 2014). Um exemplo de contaminante emergente é a cafeína, esta se encontra no dia a dia da população no habitual café, como componente de medicamentos, moderadora de apetite e estimulante de metabolismo (BERNEGOSSI *et al.*, 2021). Schimpl *et al.* (2013) afirmam que mais de 63 espécies de plantas contêm cafeína.

Assim como para diversos medicamentos, a Portaria nº 2.914 (BRASIL, 2011), que apresenta procedimentos referentes ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e o seu padrão de potabilidade, e a Resolução nº 357, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-Conama (BRASIL, 2005), que apresenta uma classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento e estabelece condições e padrões de lançamento de efluentes, não apresentam nenhum controle da quantidade da cafeína nos recursos hídricos.

Uma alternativa para separação de materiais em meio fluido, desde que em baixas concentrações, é a adsorção, que é um processo capaz de se estudar em escala laboratorial e de fácil implementação na indústria, além de ser economicamente barata (QUESADA *et al.*, 2019; SHEN *et al.*, 2019). Esta consiste, geralmente, na separação de uma fase fluida (líquida ou gasosa) por meio de uma fase sólida porosa, que possui uma seletividade para aderir uma das espécies que estava contida na primeira fase. A fase fluida, que será adsorvida, é chamada de adsorvato, enquanto a responsável pela adsorção, fase sólida, é o adsorvente (ALI; ASSIM; KHAN, 2012; MORAIS, 1996).

O carvão ativado é amplamente definido como um material amorfo, que quando preparado é capaz de apresentar um alto grau de porosidade e, por consequência, apresentar uma elevada área superficial. Mesmo tendo relatos do conhecimento do material desde 3750 a.C., apenas após o século XX o carvão ativado começou a ser utilizado na remoção de contaminantes em efluentes (ÇEÇEN; AKTAS, 2011).

A adsorção utilizando carvão ativado pode ser realizada de duas formas, na batelada e em fluxo contínuo. Na batelada, o carvão é misturado na solução contendo o contaminante a ser adsorvido até atingir o equilíbrio. Enquanto em fluxo contínuo utiliza-se a coluna de adsorção, onde o fluido contendo o contaminante passa pelo adsorvente de forma contínua. Desse modo, o tempo de contato com o carvão ativado influenciará, de forma direta, a quantidade removida pelo adsorvente, sendo assim, o efluente torna-se mais purificado conforme passa pela coluna (RAMALHO, 1977).

Assim, este trabalho tem por objetivo verificar a eficiência do carvão ativado com óxido de grafeno como adsorvente para a remoção da cafeína em solução utilizando o processo de adsorção em coluna de leito fixo. Para isso, será utilizada a variação da vazão de entrada da cafeína no sistema estudado.

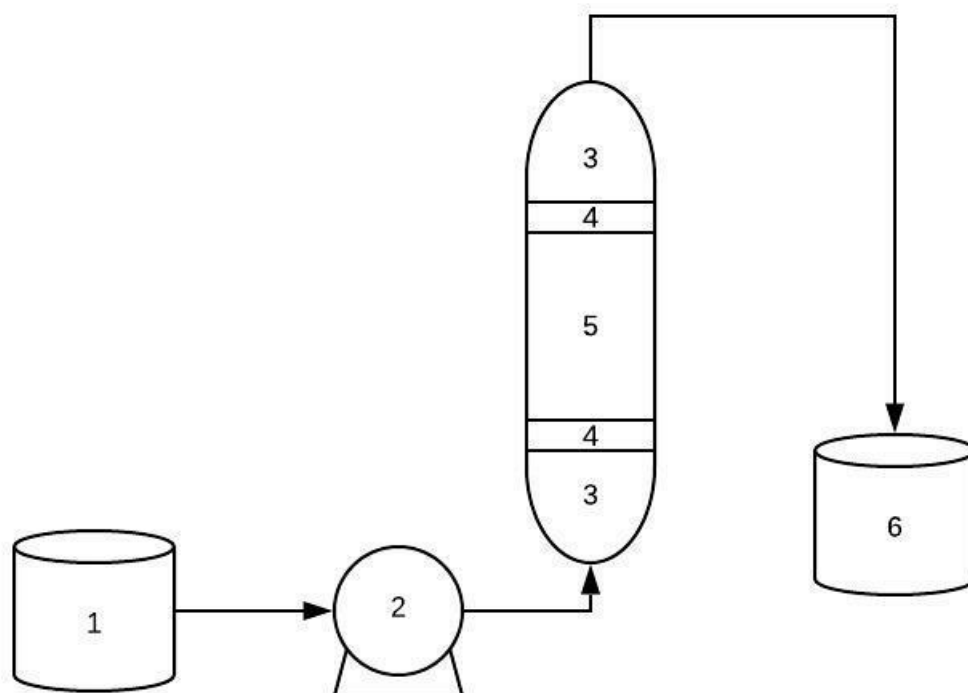
## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 ADSORVENTE

O adsorvente foi preparado seguindo a metodologia apresentada por Wernke *et al.* (2021) e Arakawa *et al.* (2019), foi utilizado proporção de 1:1 (v/m) de mistura de óxido de grafeno e carvão ativado. Em seguida, a mistura passou pelo processo de agitação e por um aquecimento a 150 °C, até completa evaporação de toda a fase líquida e incorporação do óxido de grafeno no carvão (HOSSAIN; PARK, 2016). Por fim, o material passou por um tratamento térmico na mufla, resultando no óxido de grafeno suportado em carvão ativado.

### 2.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO DA CAFEÍNA EM COLUNA DE LEITO FIXO

Os ensaios de adsorção em coluna de leito fixo foram realizados em uma coluna de vidro com dimensões de 0,9 centímetros de diâmetro interno e 28 centímetros de altura, seguindo a metodologia adaptada por Wernke *et al.* (2018). Para cada experimento era preparada uma nova coluna conforme a Figura 1.



**Figura 1:** Esquema da coluna de leito fixo em escala laboral  
**Fonte:** os autores.

A coluna era composta por um tanque de alimentação (1), a bomba peristáltica (2), a coluna de leito fixo e o tanque de coleta (6), que ao ser preparada para o experimento, continha as esferas de vidro (3), uma tela de poliamida (4) e, por fim, o adsorvente (5). Tanto as esferas de vidro como a tela de poliamida servem para manter o adsorvente fixo no experimento e evitar que ele seja levado pelo fluxo da coluna.

Ao montar o experimento, existe o cuidado em garantir que as esferas de vidro ocupem  $\frac{1}{4}$  da coluna. Em seguida é adicionada a tela de poliamida, a fim de evitar que o adsorvente entre na camada das esferas de vidro.

Durante o experimento foi estabelecido um tamanho fixo para a altura do adsorvente (5 cm), portanto pesava-se 2 g do adsorvente com granulometria padrão de 28 mesh, adicionava-o à coluna, em seguida, o mesmo procedimento era realizado, colocando a tela de poliamida e as esferas de vidro para finalizar a compactação da coluna.

Após a montagem do equipamento, água de osmose era passada pelo sistema para retirar as possíveis bolhas de ar. Em seguida, o sistema de coluna de leito fixo foi alimentado por uma solução contendo cafeína  $25 \text{ mg L}^{-1}$  em temperatura ambiente e pH natural. A alimentação era conduzida pela bomba peristáltica Masterflex em fluxo ascendente, com três diferentes vazões de entrada: 4, 6 e  $8 \text{ mL min}^{-1}$ . As amostras foram coletadas em intervalos pré-determinados, em frascos de vidro, para análises da concentração da cafeína em um espectrômetro UV-VIS. As condições de entrada do experimento são apresentadas no Quadro 1.

**Quadro 1:** Condições operacionais da coluna de Leito Fixo

Vazão ( $\text{mL min}^{-1}$ )	Concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Altura do leito (cm)	Massa do adsorvente (g)
4	25	5	2
6			
8			

**Fonte:** Dados de pesquisa.

A capacidade de adsorção do adsorvente pode ser calculada utilizando a curva de ruptura do processo. Quando a concentração do efluente ( $C_t$ ) atinge cerca de 0,1% da concentração inicial ( $C_0$ ), é considerado o “ponto de ruptura”. Quando a concentração apresentar 95%, é considerado que a coluna atingiu o “ponto de exaustão” (KUNDO *et al.*, 2004). A curva de ruptura pode ser, usualmente, expressa ao montar-se um gráfico de  $C_t/C_0$  em função do tempo. O volume de efluente  $V_{ef}$  (mL) pode ser calculado utilizando a Equação 1 (CHEN *et al.*, 2012).

$$V_{ef} = Q t_t \quad (1)$$

Onde Q é a vazão volumétrica (mL min<sup>-1</sup>) e  $t_t$  é o tempo total do experimento (min).

A quantidade de massa adsorvida ( $q_{total}$ ) pode ser determinada como a área abaixo da curva de ruptura (Equação 2).

$$q_{total} = \frac{Q}{1000} \int_{t_0}^{t_t} C_{ad} dt \quad (2)$$

Onde  $t_t$  é o tempo de experimento até que haja a saturação total do leito em minutos, Q é a vazão (mL min<sup>-1</sup>) e  $C_{ad}$  a concentração inicial do adsorvato (mg L<sup>-1</sup>).

O equilíbrio ( $q_{eq}$ ) é obtido utilizando a Equação 3.

$$q_{eq} = \frac{q_{total}}{m} \quad (3)$$

Onde m é o peso do adsorvente seco na coluna.

A quantidade de adsorvato que entra na coluna ( $m_{total}$ ) pode ser calculado utilizando a Equação 4.

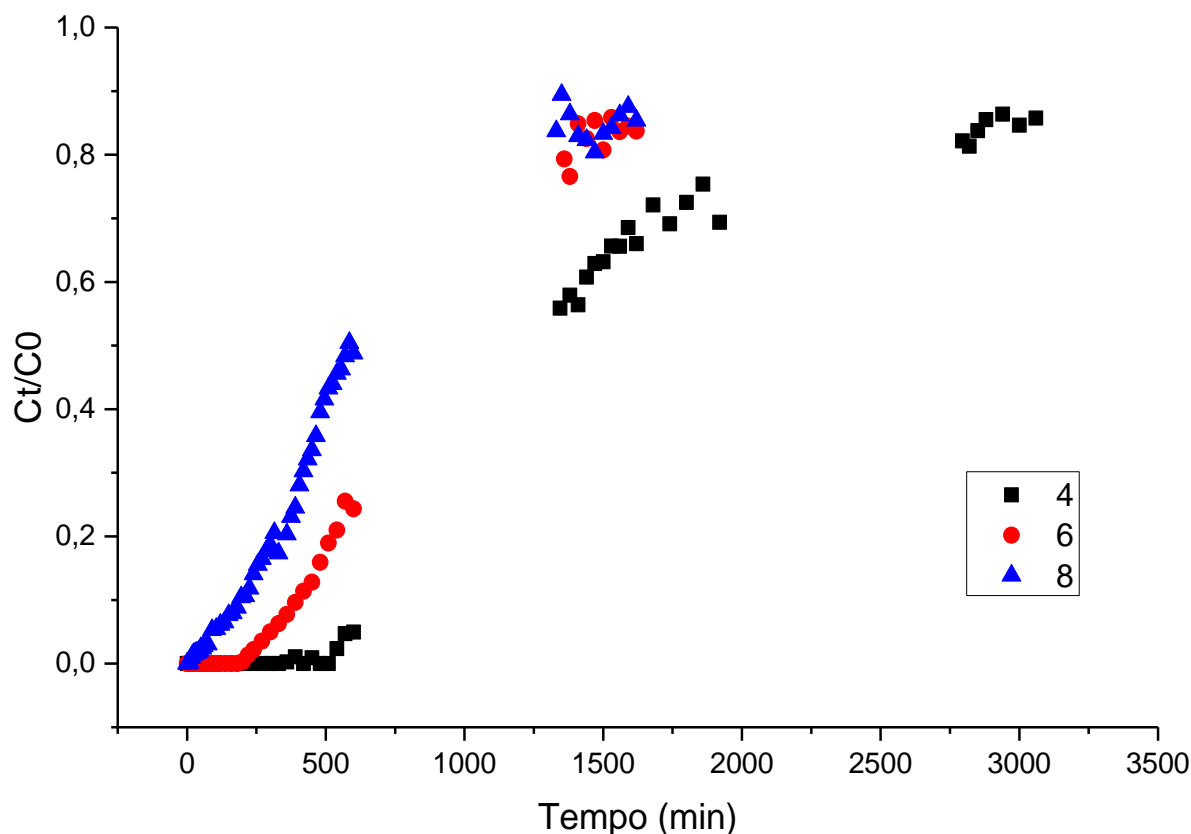
$$m_{total} = \frac{Q \cdot C_0 \cdot t_{total}}{1000} \quad (4)$$

Portanto, o desempenho da coluna pode ser avaliado utilizando a Equação (5), que compara a quantidade de massa da cafeína removida com a quantidade de massa utilizada no leito fixo da coluna.

$$Y(\%) = \frac{q_{total}}{m_{total}} \times 100 \quad (5)$$

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 2 mostra as curvas de rupturas para os ensaios realizados, variando a vazão volumétrica de entrada na coluna de leito fixo, a fim de avaliar o efeito na remoção da cafeína.



**Figura 2:** Curva de ruptura obtida nas diferentes vazões para remoção de cafeína  
**Fonte:** Os autores.

Os parâmetros utilizados para os experimentos se encontram na Tabela 1. Reiterando, os experimentos foram realizados em temperatura ambiente (25°C) e trabalhando com o pH natural da cafeína.

**Tabela 1:** Parâmetros da biossorção da Cafeína na coluna

Q (mL min <sup>-1</sup> )	T (min)	V <sub>ef</sub> (L)	q <sub>total</sub> (mg)	m <sub>total</sub> (mg)	Y (%)
4	3060	12,24	258,876	301,8384	85,77%
6	1620	9,72	195,2748	233,28	83,71%
8	1620	12,96	284,0832	332,6832	85,39%

**Fonte:** Dados de pesquisa.

É possível observar na Figura 2 que, conforme o aumento das concentrações as curvas vão apresentando uma elevação na sua inclinação, por consequência, significa uma saturação mais rápida do leito, resultando em um impacto no rendimento da coluna.

Entretanto, observa-se na Tabela 1 que os resultados apresentados na vazão de 8 mL min<sup>-1</sup> possuem um rendimento maior que a de 6 mL min<sup>-1</sup>. Isso se dá devido à falta de exatidão ao determinar o seu tempo de ruptura, visto que o mesmo deve ter ocorrido entre os valores coletados: 600 e 1330 minutos. Portanto, os dados coletados para o cálculo desta vazão já eram referentes à coluna após o ponto de ruptura e já apresentando um comportamento de saturação.

Como esperado, a menor vazão (4 mL min<sup>-1</sup>) teve o comportamento mais eficiente, já que aumenta o tempo de residência do adsorvato na coluna e, conseqüentemente, aumenta o tempo de adsorção e de eficiência.

## 4 CONCLUSÃO

Com os resultados obtidos, pode-se concluir que o adsorvente de carvão ativado com óxido de grafeno apresentou um comportamento esperado, conforme apresentado na literatura, tendo resultados melhores quando o tempo de permanência do contaminante na coluna eram maiores. Além disso, pode-se constatar que o adsorvente possui uma eficiência muito boa para a remoção da cafeína, já que o valor médio de eficiência para os experimentos foi de 85%. Portanto, o material é altamente recomendado para a remoção desse contaminante.

Uma boa alternativa para próximos estudos é a realização de tratamentos no material, seja ele térmico ou químico, buscando otimizar a capacidade de adsorção do adsorvente, além de realizar outras variações de parâmetros na coluna de leito fixo, como tamanho do leito, concentração da solução de cafeína e variação do pH, a fim de garantir a eficiência do processo.

## REFERÊNCIAS

ALI, I.; ASIM, M.; KHAN, T. A. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 113, p. 170-183, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.08.028>.

ARAKAWA, F. S.; SHIMABUKU-BIADOLA, Q. L.; DE LIMA BAZANA, S.; SILVA, M. F.; DE ABREU FILHO, B. A.; BERGAMASCO, R. Activated carbon impregnation with ag and cu composed nanoparticles for escherichia coli contaminated water treatment. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 97, n. 9, p. 2408-2418, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/cjce.23471>.

BERNEGOSSI, A. C.; OGURA, A. P.; CASTRO, G. B.; FELIPE, M. C.; DE LIMA E SILVA, M. R.; CORBI, J. J. Contaminação emergente de cafeína em ambientes tropicais: aspectos ecotoxicológicos aplicados à gestão dos recursos hídricos. In: CARVALHO, A. C. (org.). **Gestão ambiental nos trópicos úmidos: impactos das ações humanas nos recursos naturais das fronteiras amazônicas**. Guarujá: Ed. Científica, 2021. p. 277-300.

BRASIL. **Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011**. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília, 2011. Disponível em: [https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914\\_12\\_12\\_2011.html](https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html).

BRASIL. **Resolução nº 357, de 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília: Ministério do Meio Ambiente, 2005. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>.

CAVALCANTE, D. F.; DAVI, D. M. B.; ABREU, K. V.; OLIVEIRA, M. R. F.; ALVES, C. R.; SOARES, D. W. F. Adsorção de metais pesados utilizando fibras residuais da indústria de alimentos. **Brazilian Applied Science Review**, v.3, n.4, p. 1737-1743, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.34115/basrv3n4-003>.

ÇEÇEN, F.; AKTAS, Ö. **Activated carbon for water and wastewater treatment: Integration of adsorption and biological treatment**. Weinheim: Wiley-VCH, 2011.



CHEN, S.; YUE, Q.; GAO, B.; LI, Q.; XU, X.; FU, K. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by modified corn stalk: A fixed-bed column study. **Bioresource Technology**, v. 113, p. 114-120, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.11.110>.

COSTA, L. F. F.; MAFFESSIONI, D. Utilização da biomassa de uva como biossorvente na remoção de metais pesados de águas residuais. **Revista Brasileira de Ciência, Tecnologia e Inovação**, v.4, n.2, p. 157-168, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.18554/rbcti.v4i2.3710>

HOSSAIN, M. F.; PARK, J. Y. Plain to point network reduced graphene oxide - activated carbon composites decorated with platinum nanoparticles for urine glucose detection. **Nature Publishing Group**, p. 1-10, nov. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/srep21009>.

INSTITUTO NACIONAL DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS ANALÍTICAS AVANÇADAS - INCTAA. **Cafeína em águas de abastecimento público no Brasil**. São Carlos: Cubo, 2014.

KUNDU, S.; KAVALAKATT, S. S.; PAL, A.; GHOSH, S. K.; MANDAL, M.; PAL, T. Removal of arsenic using hardened paste of Portland cement: batch adsorption and column study. **Water Research**, v. 38, n. 17, p. 3780-3790, 2004. Disponível em: [doi:10.1016/j.watres.2004.06.018](https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.06.018).

LUO, Y.; GUO, W.; NGO, H. H.; NGHIEM, L. D.; HAI, F. I.; ZHANG, J.; LIANG, S.; WANG, X. C. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. **Science of the Total Environment**, p. 619-641, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.065>.

MORAIS, L. C. de P. **Tratamento de Efluentes Têxteis Simulados Usando Técnicas de Adsorção**. 1996. 164 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente) - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 1996.

QUESADA, H. B.; BAPTISTA, A. T. A.; CUSIOLI, L. F.; SEIBERT, D.; BEZERRA, C. O.; BERGAMASCO, R. Surface water pollution by pharmaceuticals and an alternative of removal by low-cost adsorbents: a review. **Chemosphere**, v. 222, p. 766-780, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.02.009>.

RAIMUNDO, C. C. M. **Contaminantes emergentes em água tratada e seus mananciais: sazonalidade, remoção e atividade estrogênica**. 2011. 108 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

RAMALHO, R. S. **Introduction to wastewater treatment processes**. 2. ed. Londres: Academic Press, 1977.

SCHIMPL, F. C.; SILVA, J. F.; GONÇALVES, J. F. C.; MAZZAFERA, P. Guarana: Revisiting a highly caffeinated plant from the Amazon. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 150, p. 14-31, 2013.

SILVA, E. L.; PIPI, A. R. F.; MAGDALENA, A. G.; SILVA, M. P. Aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich no estudo da casca de banana como bioadsorvente de cobre (II) em meio aquoso. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 25, n. 2, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s1517-707620200002.1056>.

SHEN, C.; ZHAO, Y.; LI, W.; YANG, Y.; LIU, R.; MORGEN, D. Global profile of heavy metals and semimetals adsorption using drinking water treatment residual. **Chemical Engineering Journal**, v. 372, p. 1019-1027, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.04.219>.

VIJAYARAGHAVAN, K.; YUN, Y. S. Bacterial biosorbents and biosorption. **Biotechnology Advances**, v. 26, n. 3, p. 266-291. 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2008.02.002>.

WERNKE, G.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; VIEIRA, M. F.; SUZAKI, P. Y. R.; SOUZA, H. K. S.; SHIMABUKU, Q. L.; BERGAMASCO, R. Mathematical modelling applied to the rate-limiting mass transfer step determination of a herbicide biosorption onto fixed-bed columns. **Environmental Technology**, p. 638-648, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1508252>.

WERNKE, G.; SILVA, M. F.; SILVA, E. A.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; SUZAKI, P. Y. R.; TRIQUES, C. C.; BERGAMASCO, R. Ag and CuO nanoparticles decorated on graphene oxide/activated carbon as a novel adsorbent for the removal of cephalexin from water. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 627, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127203>.