



Remoção de cafeína por adsorção em zeólita natural

Paola Del Vecchio¹, Bárbara P. Zen², Natalia Gamboa, Liliana A. Féris

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

² Universidade Federal do Rio Grande do Sul (barbarapzen@gmail.com)

Resumo

A cafeína é uma droga lícita amplamente utilizada no mundo, fazendo parte da composição de diversos medicamentos, alimentos e bebidas. Atualmente, a substância tem sido detectada em matrizes aquosas e efluentes, e é considerada um indicador de contaminação antropogênica. Compostos como a cafeína, denominados poluentes emergentes, não são completamente removidos através de processos convencionais, e, portanto, é de grande interesse o estudo de técnicas eficazes para sua remoção da água. O presente trabalho tem por objetivo estudar a adsorção da cafeína em processo de batelada, utilizando zeólita natural como sólido adsorvente. Os ensaios realizados visaram avaliar a influência das principais variáveis do processo, tais como pH da solução, concentração de zeólita e tempo de contato entre fases. Os melhores resultados obtidos foram com as condições de pH 2, tempo de residência de 4 horas e concentração de zeólita de 40 g L^{-1} , atingindo-se 90% de remoção de cafeína. Por fim, foram construídas isotermas de equilíbrio a 25°C , comparando-se os modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson, sendo que o último modelo citado representou melhor o sistema em equilíbrio. O método proposto apresentou potencial para o tratamento de águas contaminadas com cafeína, atingindo-se um alto percentual de remoção do fármaco.

Palavras-chave: Cafeína. Adsorção. Zeólita natural.

Área Temática: Águas resíduárias.

Caffeine removal by adsorption onto natural zeolite

Abstract

Caffeine is a licit drug broadly used worldwide, being a part of the composition of drugs, food and beverage. Nowadays, the substance has been detected in aqueous matrices and wastewater, and it is considered a good indicator of anthropogenic contamination. Compounds such as caffeine, named emerging contaminants, are not entirely removed through conventional water treatment; therefore, there is a big interest in studying effective techniques to remove these chemicals from water. The present work aims to study the adsorption of caffeine in batch process, using natural zeolite as adsorbent solid. The experiments allowed evaluating the influence of the main variables in the process, like pH, zeolite concentration and contact time between phases. Better results were obtained under the conditions of pH 2, time of 4 hours and zeolite concentration of 40 grams per liter, reaching 90% of removal. At last, equilibrium isotherms were constructed at 25°C (298K), with the comparison between the models of Langmuir, Freundlich and Redlich-Peterson. The last model described best the equilibrium system. The proposed method presents potential to treat water contaminated with caffeine due to its high percentage of removal.

Key words: Caffeine. Adsorption. Natural zeolite.

Theme Area: Wastewater.



1 Introdução

A presença de substâncias químicas características da ação antropogênica no meio ambiente, particularmente em matrizes aquosas, tem sido reconhecida como um importante problema ambiental. Dentre estes poluentes encontram-se fármacos, drogas ilícitas, surfactantes, produtos de uso pessoal, entre outros (LUO *et al.*, 2014). A detecção de compostos farmacêuticos em águas superficiais e subterrâneas, efluentes domiciliares e hospitalares, além da própria água potável, é evidenciada por diversos trabalhos do mundo inteiro (CARBALLA *et al.*, 2004, SODRÉ *et al.*, 2007, VERLICCHI *et al.*, 2012, KOSMA *et al.*, 2014). Estes compostos são consumidos por seres humanos e animais e não são absorvidos por completo pelo organismo, sendo, portanto, excretados de forma inalterada pela urina ou fezes. Desta forma, sua entrada no meio ambiente é contínua (KLAVARIOTI *et al.*, 2009).

Considerando-se a grande variedade de fármacos existente, a cafeína é uma das drogas lícitas mais utilizadas em todo o mundo, presente em alimentos, bebidas e medicamentos (TROVO *et al.*, 2013). Estudos indicam a presença da cafeína associada a uma série de medicamentos, como anti-inflamatórios, analgésicos e antibióticos (KOSMA *et al.*, 2014). Apesar da remoção da cafeína no tratamento convencional de efluentes apresentar um percentual satisfatório, superior a 80%, ele não é capaz de removê-la por completo (BUENO *et al.*, 2012). Os riscos que os fármacos combinados oferecem à saúde pública ainda são desconhecidos e necessitam de estudos. No entanto, os efeitos psicotrópicos que compostos farmacologicamente ativos propiciam não devem ser negligenciados (HUERTA-FONTELA *et al.*, 2008), e, por conseguinte, é extremamente importante o estudo de técnicas eficazes no tratamento destes compostos persistentes.

Segundo Verlicchi (2010), dentre as técnicas utilizadas no tratamento de águas contaminadas, os processos de adsorção têm mostrado um grande potencial na remoção de compostos farmacêuticos, principalmente para componentes apolares. As zeólitas têm recebido atenção no tratamento de águas contaminadas com diversos poluentes. São sólidos capazes de imobilizar em sua superfície componentes de uma fase fluida, e devido à sua grande área superficial e geometria fixa, proporcionam a adsorção seletivas de substâncias. Essas características tornam as zeólitas naturais, abundantes no meio ambiente, um potencial adsovente na remoção de poluentes emergentes (STOLL, 2013).

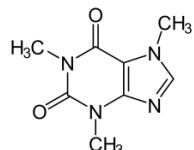
Neste contexto, o objetivo geral deste trabalho consiste no estudo da remoção de cafeína de soluções aquosas por adsorção utilizando zeólita natural. Para tanto, avaliou-se o efeito dos parâmetros pH, concentração do sólido adsorvente e tempo de residência. Os modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson foram analisados para ajuste aos dados experimentais em isotermas de equilíbrio de sorção.

2 Materiais e Métodos

2.1 Materiais

A cafeína (CAS 58-08-2, 99%) utilizada nos experimentos foi fornecida pela Sigma-Aldrich (Figura 1). A zeólita natural utilizada foi do tipo clinoptilolita, fornecido pela Celta Brasil Ltda, com diâmetro de partícula entre 0,4 e 1 mm. Os ajustes de pH foram realizados com soluções 0,1M de hidróxido de sódio e ácido clorídrico, a partir dos reagentes P.A. da Sigma-Aldrich.

Figura 1 – Molécula da cafeína

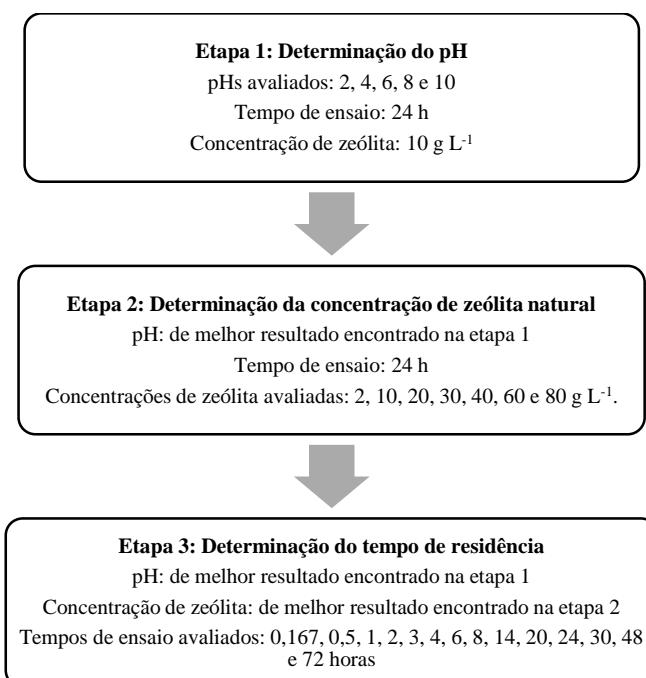




2.2 Ensaios de adsorção

Os ensaios de adsorção foram realizados em frascos Schott de vidro de 250 mL contendo 50 mL de solução de cafeína (20 mg L^{-1}) sob agitação em um agitador de Wagner (Marconi, MA 160BP) na frequência de $28 (\pm 2)$ rpm. A temperatura de realização dos ensaios foi a ambiente, aproximadamente 25°C . Todos os ensaios foram realizados em triplicata. Em cada ensaio, a zeólita foi introduzida na solução e os parâmetros de interesse foram ajustados: pH, concentração de sólido adsorvente e tempo de residência. A Figura 2 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-VIS) utilizando cubetas de quartzo no comprimento de onda de 273 nm (TROVÓ et al., 2013).

Figura 2 – Condições experimentais utilizadas nos ensaios.



Com as melhores condições experimentais, obtidas segundo a metodologia da figura 2, foram construídas as isotermas de adsorção com variação da concentração da solução de cafeína ($50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 500, 600, 700$ e 1000 mg L^{-1}) e um tempo de 40 horas, a fim de certificar-se que o equilíbrio termodinâmico tenha sido atingido para todas as concentrações. A equação 1 representa o balanço de massa do adsorbato e é utilizada para determinar a concentração de soluto adsorvido. (1)

$$Qe = \frac{(Ci - Ce) \times V}{Ms} \quad (1)$$

Na equação, Qe é a quantidade de soluto sorvido na fase sólida, em mg g^{-1} , Ci é a concentração de adsorbato inicial expressa em mg L^{-1} , Ce é a concentração de equilíbrio ou final do adsorbato expressa em mg L^{-1} , V é o volume da solução expresso em L e Ms é a massa de adsorvente expressa em g.



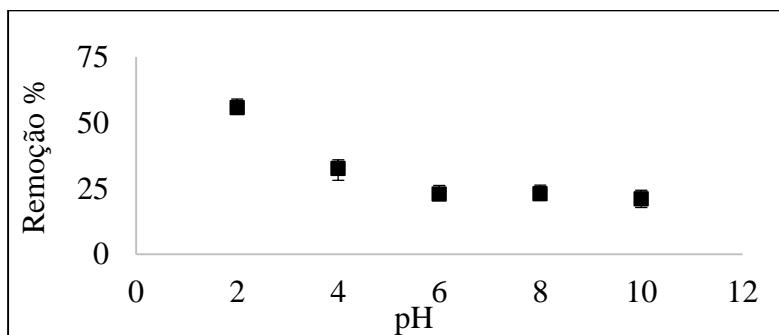
Os dados experimentais da concentração da cafeína sorvida na fase sólida adsorvente (Q_e) em função da concentração de equilíbrio na fase líquida (C_e) foram ajustados pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson. Os valores dos parâmetros e do coeficiente de determinação (R^2) para as isotermas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

3 Resultados e discussão

3.1 Influência do pH

A figura 3 mostra o efeito do pH no processo de adsorção da cafeína em zeólita natural.

Figura 3 – Determinação do pH ótimo na adsorção de cafeína. Condições: tempo de ensaio: 24h; concentração de sólido adsorvente: 10 g L^{-1} ; Concentração inicial de cafeína: 20 mg L^{-1} .



De acordo com a figura 3, pode-se observar que a remoção da cafeína é favorecida em valores de pH mais baixos. Em pH 2 foi possível atingir 55,7% de remoção sob as condições de ensaio, em comparação com 32%, para o pH 4, e cerca de 22% para os demais valores. Estes resultados estão de acordo com os estudos de Portinho (2016), Sotelo et al. (2012) e Couto Junior et al. (2015), onde a cafeína também foi removida por adsorção com maior eficiência em meios ácidos. Tendo em vista estes resultados, o melhor valor de pH para operação é 2.

3.2 Influência da concentração de zeólita

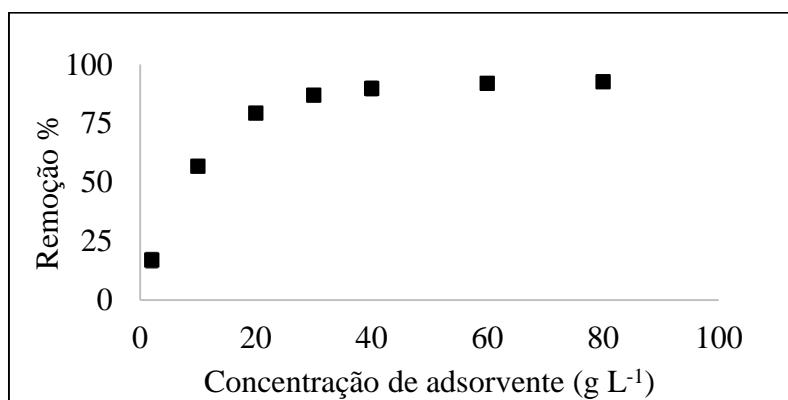
A figura 4 apresenta o efeito da concentração de sólido adsorvente na remoção percentual de cafeína. Observa-se que o aumento da concentração de adsorvente no sistema provoca um aumento gradual na eficiência de remoção da cafeína, devido ao aumento da área superficial e número de sítios ativos disponíveis para a sorção (ZANELLA, 2012). Quando a concentração de sólido atinge 40 g L^{-1} , a remoção chega a um máximo de 89,9% e, passando deste ponto, é verificado que um incremento na concentração de zeólita no sistema não causa um aumento na remoção. A partir desta concentração o sistema atinge o equilíbrio, e maiores quantidades de zeólita não exercem uma influência significativa sobre o processo, visto que as interações soluto-soluto, em baixas concentrações de cafeína, são mais fortes do que as interações soluto-sorvente (FRANÇOIS et al., 2016.). Portanto, conclui-se que a menor concentração de sólido com o maior rendimento é de 40 g L^{-1} .



6º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 10 a 12 de Abril de 2018

Figura 4 – Determinação da concentração ótima de zeólita na adsorção de cafeína. Condições: tempo de ensaio: 24 h; pH 2; concentração inicial de cafeína: 20 mg L⁻¹.



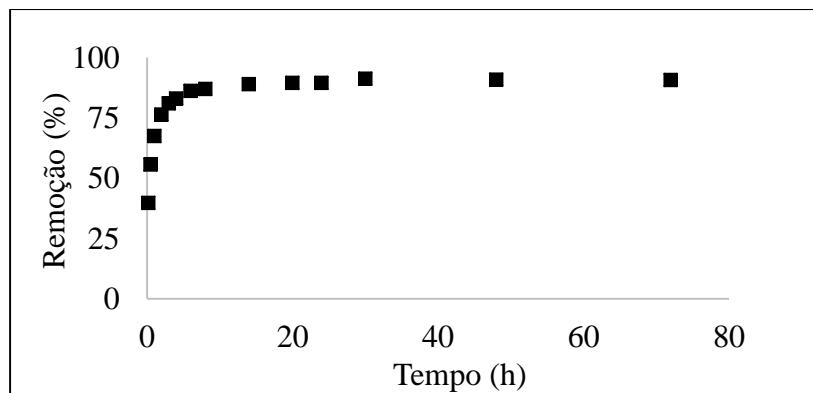
3.3 Influência do tempo de contato entre fases

O tempo de contato entre a solução e o sólido sorvente é crucial para que as condições de equilíbrio do sistema sejam atingidas. Para um estudo completo da influência do tempo, ensaios foram realizados em intervalos de tempo pré-definidos, entre 10 min e 72h. A figura 5 apresenta o efeito do tempo de contato entre as fases sólida e líquida na remoção percentual da cafeína.

Pode-se perceber que o percentual de remoção aumenta significativamente até aproximadamente 14h, até atingir um máximo de remoção de 90%. A partir deste tempo, supõe-se que equilíbrio foi atingido, visto que estatisticamente os pontos de maiores tempos são considerados idênticos e a estabilização na concentração de soluto tende a aumentar, havendo dificuldade em se remover traços finais de soluto em solução (ZANELLA, 2012).

Observa-se, entretanto, que quando o processo atinge 4h, a remoção apresenta um valor de 83%, ainda próximo do patamar de 90% de remoção (a partir de 14h). Este resultado justifica a escolha do tempo de 4 h para o processo de adsorção nas condições especificadas, uma vez que um pequeno aumento na remoção não compensa o grande incremento de tempo e valor econômico no processo.

Figura 5 – Efeito do tempo de contato entre fases na remoção da cafeína. Condições: pH 2; concentração de sólido adsorvente: 40 g L⁻¹; concentração inicial de cafeína: 20 mg L⁻¹.



3.4 Isotermas de equilíbrio

As isotermas de sorção representam a relação de equilíbrio existente entre o soluto



6º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 10 a 12 de Abril de 2018

presente na solução e o adsorvato retido no sólido, sob temperatura constante (HARO, 2013). O ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson aos dados experimentais pode ser visualizado na figura 6. Os valores estimados dos parâmetros dos modelos utilizados, bem como o coeficiente de ajuste não linear são apresentados na tabela 1.

Figura 6 – Isotermas de equilíbrio da adsorção de cafeína em zeólita natural. Condições: pH 2; concentração de sólido adsorvente: 40 g L⁻¹; tempo: 40 h

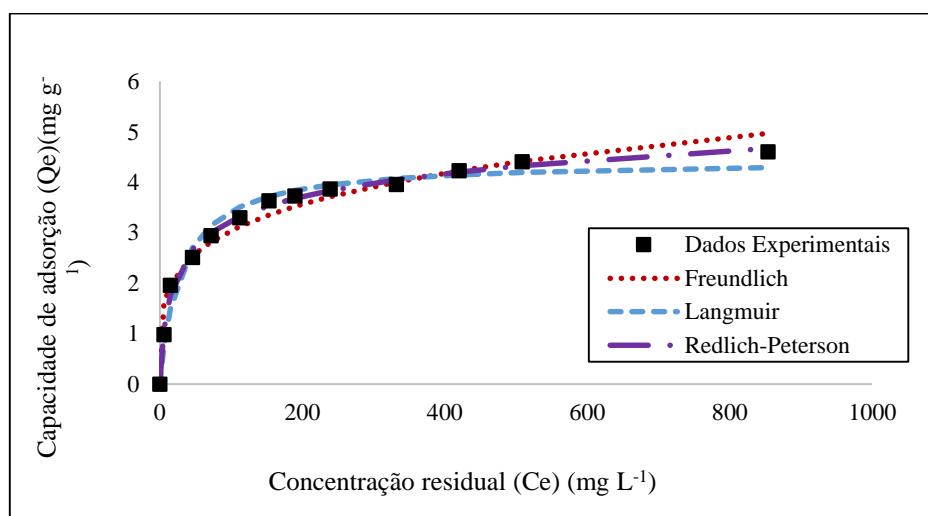


Tabela 1 – Parâmetros ajustados dos modelos de isotermas

Langmuir		Freundlich		Redlich-Peterson	
Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor
Qmáx	4,441	K _F	1,059	K _{RP}	1,331
K _L	0,0338	n	4,363	a _{RP}	1,637
R ²	0,976	R ²	0,969	β	0,809
				R ²	0,993

É possível perceber que o modelo que melhor se ajustou aos dados foi o modelo híbrido de Redlich-Peterson, com R² próximo da unidade. O modelo considera que a baixas concentrações de soluto a equação se reduz à de Langmuir, e a altas concentrações tem comportamento semelhante à isoterma de Freundlich. Analisando o parâmetro beta de Redlich Peterson, quando este tende a 1, a equação aproxima-se à de Langmuir, e seu valor de 0,809 coincide com o melhor coeficiente de ajuste do modelo de Langmuir do que de Freundlich. Entretanto, não é possível se estimar um valor de capacidade máxima de adsorção, como no modelo de Langmuir, e o valor de Qe aumenta com a concentração de soluto em solução. Essa proximidade ao modelo de Freundlich em altas concentrações corrobora para que o modelo de Redlich-Peterson tenha um melhor ajuste do que os demais modelos.

Desta forma, a adsorção pode ser explicada pela formação de uma primeira camada de adsorvato retido no sólido por ligações químicas e interações mais fortes, e com o aumento da concentração de soluto em solução, passam a se formar múltiplas camadas sobrepostas de adsorvato, ligadas por interações intermoleculares e forças eletrostáticas (SHAHBEIG et al., 2013).

Em trabalhos como de Franco (2016) e Álvarez et al (2015), os modelos de SIPS e de Langmuir apresentaram melhores resultados, porém as diferenças podem ser compreendidas devido às grandes diferenças nas características dos sólidos adsorventes utilizados.



4 Conclusão

Os experimentos realizados indicaram que a adsorção em zeólita natural é um processo viável para a remoção de cafeína em água. Após a realização dos ensaios foi possível verificar que a adsorção do fármaco é favorecida em pH 2. Foram avaliadas diferentes concentrações do sorvente, e se verificou que com 40 g L⁻¹ de zeólita atinge-se um máximo de remoção de 90%. Os ensaios de variação de tempo demonstram que o equilíbrio de sorção é atingido após 14 horas, entretanto, após 4 h atinge-se a remoção de 83%, sendo este o tempo de residência escolhido. Por fim, o estudo das isotermas de equilíbrio indicou que a adsorção da cafeína em zeólita natural é descrita mais adequadamente pela isoterma de Redlich-Peterson.

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 as 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.
- 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.
- COUTO JUNIOR, Osorio Moreira et al. “*Effect of Solution pH and Influence of Water Hardness on Caffeine Adsorption onto Activated Carbons*”. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 93, p. 68-77, 2015.
- FERNANDES, A.N.; GIOVANELA, M.; ALMEIDA, C.A.P.; ESTEVES, V.I. et al. “*Remoção dos hormônios 17β-estradiol e 17α-etinilestradiol de soluções aquosas empregando turfa decomposta como material adsorvente*”. **Química Nova**, v. 34, n. 9, Junho de 2011, pg. 1526-1533.
- FRANCO, M.A.E. FÉRIS, L.A. SOARES, R.P. Remoção de cafeína em solução aquosa por processo de adsorção em batelada utilizando carvão ativado comercial. **IN: 5º CONGRESSO INTERNACIONAL DE TECNOLOGIAS PARA O MEIO AMBIENTE**. 5 a 7 de abril de 2016. Bento Gonçalves – Brasil.
- FRANÇOIS, L. HARO, N.K. SOUZA, F.S. FÉRIS, L.A. Remoção de cafeína por adsorção em carvão ativado. **IN: 5º CONGRESSO INTERNACIONAL DE TECNOLOGIAS PARA O MEIO AMBIENTE**. 5 a 7 de abril de 2016. Bento Gonçalves – Brasil.
- HARO, N. K. **Remoção de bisfenol-A por adsorção**. 117 f. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.
- 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.



6º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 10 a 12 de Abril de 2018

KLAVARIOTI, M.; MANTZAVINOS, D.; KASSINOS, D. “*Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes*”. **Environment International**, v. 35, n. 2, p. 402–417, 2009.

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.

LUO, Y. et al. “*A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment*”. **Science of the Total Environment**, v. 473–474, p. 619–641, 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.

PORTINHO, R. **Aproveitamento do engaço da uva para remoção de cafeína por adsorção**. 92 f. Dissertação Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

SHAHBEIG, H. et al. “*A new adsorption isotherm model of aqueous solutions on granular activated carbon*”. **World journal of modelling and simulation**, 2013. v. 9, n. 4, p. 243–254.

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.

SOTELO, J. L. et al. “*Adsorption of pharmaceutical compounds and an endocrine disruptor from aqueous solutions by carbon materials*”. **Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes**, v. 47:7, p. 640-652, 2012.

STOLL, G.C. **Estudo de processos de sorção em zeólitas modificadas para diferentes poluentes da água**. Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

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.

ZANELLA, O. **Sorção de nitrato em carvão ativado tratado com CaCl₂: Estudo de ciclos de sorção/Regeneração**. 133 f. Dissertação Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.