



REMOÇÃO DE CAFEÍNA POR CARVÃO ATIVADO DE BORRA DE CAFÉ COM ATIVAÇÃO ALTERNATIVA EM CÁPSULAS DE ALUMÍNIO



CAFFEINE REMOVAL BY ACTIVATED CARBON FROM COFFEE GROUNDS WITH ALTERNATIVE ACTIVATION IN ALUMINUM CAPSULES

CARVALHO, Andrew Henrique de Sousa^{1*}; CUBA, Renata Medici Frayne²; TERAN, Francisco Javier Cuba³;

^{1,2} Universidade Federal de Goiás, Escola de Engenharia Civil e Ambiental, Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária. Av. Universitária, 1488, Q. 86, L. Área Setor Universitário cep 74605-220, Goiânia – GO, Brasil
(fone: + 55 62 981687783)

* Autor correspondente
e-mail: carvalhoandrew@gmail.com

Received 09 April 2018; received in revised form 27 June 2018; accepted 11 July 2018

RESUMO

O carvão ativado é usado como adsorvente na remoção de poluentes gasosos e líquidos além de purificação e recuperação química. No entanto, a sua produção tem um alto custo sendo pesquisados materiais precursores alternativos, como a borra de café. O objetivo deste estudo foi determinar a remoção de cafeína em solução aquosa por adsorção utilizando carvão ativado produzido a partir de borra de café. A borra de café foi impregnada com $ZnCl_2$ e ativada em cápsulas de alumínio, onde foi usado algodão com álcool e colocado fogo para consumir o oxigênio interno. Os ensaios ocorreram em pH básico, neutro e ácido. A concentração de cafeína estudada foi de 25 mg / L, 0,5 g de carvão ativado em amostras de 100 mL, deixando a suspensão sob agitação por 120 minutos em pH ácido, neutro e básico. A faixa de pH que obteve melhor remoção foi a neutra, removendo 99,04% de cafeína em 40 minutos. O teste cinético foi realizado em 20 minutos, tendo o melhor ajuste com o modelo intraparticula.

Palavras-chave: Adsorção, Resíduo agroindustrial, Poluente

ABSTRACT

Activated carbon is used like adsorbent in removing gaseous and liquid pollutants besides purification and chemical recovery. However, its production has a high cost and has sought alternative precursors materials such as coffee grounds. The objective of this study was to determine the removal of caffeine in aqueous solution using activated carbon produced from coffee grounds by adsorption. The coffee grounds was impregnated with $ZnCl_2$ and activated in aluminum capsules where it was used alcohol cotton and put fire to consume the oxygen inside. The adsorption test was performed with concentration of caffeine of 25 mg/L, 0.5 g of activated carbon in 100 mL samples, leaving the suspension under stirring for 120 minutes, in acid, neutral and basic pH. The pH range which obtained better removal was the neutral, removing 99.04% caffeine in 40 minutes. The kinetic test was performed in 20 minutes with the intraparticle model being the best fit.

Keywords: Adsorption, Agroindustrial residue, Pollutant

INTRODUÇÃO

A cafeína é um dos compostos psicoativos mais consumidos no planeta. Além disso, apresenta características químicas como estabilidade molecular, solubilidade em água e pouca volatilidade. Tais características contribuem para presença desse composto em efluentes, sendo os tratamentos convencionais não suficientes para a sua remoção (BARONE; ROBERTS, 1984). Cerca de 0,5 a 10% da cafeína consumida é excretada sem ser metabolizada (FERREIRA, 2005).

A cafeína vem sendo estudada como indicador químico de contaminação antrópica em águas superficiais e subterrâneas. Kurissery *et al.* (2012) avaliaram a contaminação de cafeína em um lago no Canadá correlacionando com a presença de coliformes termotolerantes, concluindo que a cafeína, juntamente com os indicadores bacterianos, poderia ajudar a rastrear a origem dos contaminantes em águas superficiais.

Daneshvar *et al.* (2012) avaliaram a utilização de cafeína e outros compostos farmacêuticos como indicadores de contaminação em fontes de água potável, concluindo que a razão entre as concentrações de cafeína e carbamazepina pode ser usada como indicador da proporção de águas residuais despejadas em águas superficiais.

Ferreira (2005) em seu estudo apresentou que há uma relação entre a concentração de cafeína e a concentração de amônia, fosfato e coliformes termotolerantes em bacia hidrográfica no Brasil, concluindo que se a cafeína é detectada na água, agentes patogênicos, compostos farmacêuticos biologicamente ativos e produtos de higiene pessoal certamente estarão presentes.

Os estudos relacionados à ecotoxicidade da cafeína são poucos. Pires *et al.* (2016) obtiveram resultados que mostraram um retardamento na capacidade de regeneração de *Diopatra neapolitanas*, espécie de anelídeo marinho, após a exposição, indicando impactos potenciais dessas substâncias nos indivíduos estudados ao passo que Cruz *et al.* (2015) avaliaram o estresse oxidativo ocasionado no molusco comestível de água salgada, o *Ruditapes philippinarum*, onde os resultados indicaram que a exposição aguda ocasionou um dano celular e a ativação de defesas

antioxidantes nos organismos.

Diante do exposto, o uso de tecnologias mais efetivas no tratamento de efluentes desponta como um fator importante para conservação dos recursos hídricos. A adsorção em carvão ativado é um dos métodos que vem apresentando elevada eficiência na remoção de poluentes emergentes. O carvão ativado é um material de carbono com porosidade desenvolvida que é preparado por dois métodos, basicamente (RODRÍGUEZ-REINOSO; MOLINA-SABIO, 1992). O primeiro é a ativação física, processo em que a matéria-prima é carbonizada sob atmosfera inerte (gás nitrogênio) e o carvão resultante é ativado a alta temperatura por vapor ou dióxido de carbono. A ativação química é o outro método, em que a matéria-prima é misturada com um reagente de ativação e aquecida em atmosfera inerte (RAI, 2015).

Associar a adsorção com um uso de matéria prima renovável é outro fator importante na questão ambiental. Estudos estão sendo desenvolvidos utilizando esse tipo de material para preparação de carvão ativado, e a borra de café vem demonstrando grande potencial para esse fim (BOONAMNUAYVITAYA *et al.*, 2005; BOUCHENAFSA-SAÏB *et al.*, 2014)

Esse trabalho teve como objetivo propor uma ativação alternativa de baixo custo sem o uso da atmosfera inerte comumente utilizada, buscando avaliar o potencial do carvão produzido.

MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Preparo da borra de café

A metodologia proposta nesse trabalho foi baseada em produções científicas que usaram a borra de café como matéria prima (BOONAMNUAYVITAYA *et al.*, 2005; OLIVEIRA *et al.*, 2005; KHENNICHE; BENISSAD-AISSANI, 2010).

No preparo do carvão foram utilizados cerca de 10 gramas da borra de café, sendo impregnada com cloreto de zinco anidro PA ($ZnCl_2$) na proporção de 1:1. Foi preparada uma solução de cloreto de zinco de 10 g para 100 mL de água ultrapurificada. A borra de café foi adicionada a solução e a suspensão submetida à agitação mecânica e aquecida por 2 h a 110°C, até a secagem do material para impregnação do $ZnCl_2$, e ficou em estufa (Marca Nova Ética) por

24h a 110°C para secagem total.

2.2 Processo de ativação em forno mufla

O procedimento de ativação iniciou com a disposição da mesma em cápsula de alumínio. Em sua lateral, foi colocado um algodão embebido por álcool, colocando fogo no mesmo e tampando com outra cápsula de alumínio para consumir o oxigênio interno. Essas cápsulas foram envolvidas por arame de ferro que, por ter o ponto de fusão superior ao do alumínio, manteve as capsulas unidas como apresentado na Figura 1. Em seguida, levou-se o material ao forno mufla (Marca Bravac) a 500°C por 2h.



Figura 1. Capsulas e disposição no forno mufla usados na ativação

Após ativação, o carvão foi lavado com água ultrapura sob agitação durante 1h mantendo-se uma temperatura de 80°C, e por sucessivas lavagens com água ultrapura a temperatura ambiente (20°C), até que o pH ficasse próximo da neutralidade. O carvão foi mantido em estufa a 110°C por 24h para secagem.

2.2 Ensaios de adsorção

Os ensaios para verificar a qualidade adsorviva do carvão foram realizados em três faixas de pH: neutra (7,3), básica (11,6) e ácida (2,6), ajustados com soluções de NaOH (1 N) e HCl (1 N), obtendo assim a melhor faixa de pH para adsorção em 120 min com tomadas de amostra a cada 20 min. A proporção foi de 0,5 g de carvão ativado para 100 mL de solução de cafeína (Cafeína anidra PA) a 25 mg/L. A análise foi feita utilizando espectrofotômetro UV DR 6000 Hach, cubetas de quartzo, no comprimento de

onda de 272 nm (BHAWANI *et al.*, 2015). A remoção da cafeína foi analisada através da diferença entre a concentração da solução inicial e a concentração da solução final.

A quantidade de cafeína adsorvida (qt) foi calculada segundo a Equação 1 onde (KHENNICHE; BENISSAD-AISSANI, 2010):

$$qt = \frac{V(C_0 - C_f)}{m} \quad (\text{Eq. 1})$$

qt: Quantidade de cafeína adsorvida (mg)

V: Volume da solução (L)

C₀: Concentração inicial da solução (mg/L)

C_f: Concentração final da solução após a adsorção (mg/L)

m: massa de carvão utilizada (g)

2.2 Estudo cinético

De acordo com o comportamento observado pelo primeiro ensaio, foi escolhido o pH com maior quantidade adsorvida no carvão, e realizou-se um novo ensaio de cinética de adsorção verificando qual o comportamento cinético observado de acordo com o coeficiente linear obtido segundo os gráficos de cada modelo (Tabela 1), onde qe é a massa adsorvida no carvão no equilíbrio em mg/g, o qt a massa adsorvida no carvão em determinado tempo em mg/g, e o t o tempo em minutos.

Tabela 1. Modelos utilizados na cinética de

Modelo	Gráfico	Referência
Pseudo-primeira Ordem	$\ln(qe-qt) \times t$	Berthou e Lagergren, (1998)
Pseudo-segunda Ordem	$t/qt \times t$	Ho et al (1996)
Intra-particula	$qt \times t^{1/2}$	Webber e Morris (1963)

adsorção

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

O pH 7,3 foi o que obteve os melhores resultados de adsorção, sendo que em 10 minutos indicou remoção total com a massa de 0,5 g de carvão ativado. A Figura 2, apresenta o comportamento de adsorção em diferentes pH no tempo total de 35 minutos, com 25 mg/L de cafeína e 0,5 gramas de carvão ativado. O pH neutro adsorveu cerca de 4,952 mg de cafeína por grama de carvão, seguido pela faixa básica, que ficou próxima (4,87 mg/g), e a ácida (4,882

mg/g).

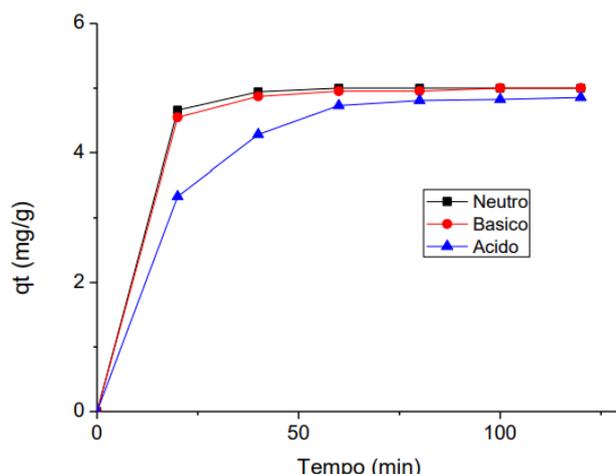


Figura 2. Comportamento adsorptivo da cafeína (25 mg/L) em 0,5 gramas de carvão ativado.

Como o ensaio com 0,5 gramas de carvão apresentou remoção próxima aos 100% da cafeína em 40 minutos para o pH na faixa neutra e básica, realizou-se um novo ensaio com 0,1 gramas de carvão com 25 mg/L de cafeína em solução em pH neutro nas mesmas condições de tempo e amostragem do primeiro ensaio, com objetivo de obter dados de adsorção mais estreitos em termos de tempo e verificar, pelos modelos cinéticos, qual o comportamento adsorptivo desse carvão.

A aplicabilidade dos modelos cinéticos é feita com a análise gráfica, com o coeficiente de correlação linear (R^2), que deve ser um valor próximo a 1 para que o ajuste dos dados para determinado modelo cinético seja satisfatório. O apresenta o R^2 obtivo pelos gráficos de cada modelo (Tabela 2) indicam a cinética de adsorção que mais se ajustou foi a do modelo intra-partícula. Alguns modelos consideram que a cinética de adsorção seja principalmente controlada pela difusão externa como o modelo de pseudo-primeira ordem e o modelo de pseudo-segunda ordem, em que assumem que a resistência à transferência de massa ocorre na camada de difusão próxima à superfície adsorvente. Já no modelo intra-partícula, considera que a difusão intrapartícula é um fator limitante para a transferência de massa. No modelo proposto, a taxa de agitação é considerada suficientemente alta de modo que transferência de massa intrapartícula limita a difusão (SILVEIRA NETA *et al.*, 2012).

Tabela 2. Coeficiente linear (R^2) para cada modelo cinético.

Modelo	R^2
Pseudo-primeira Ordem	0,9465
Pseudo-segunda Ordem	0,9164
Intra-partícula	0,9910

François *et al.* (2016) utilizaram carvão ativado comercial para avaliação de remoção de cafeína em pH 6, 0,5 g de carvão, com tempo de residência e a concentração de cafeína mais adequadas de 50 minutos e 10 mg de cafeína/L, obtendo, nestas condições, a remoção média de 99,2%. Nesse trabalho obteve-se remoção de 99,04% da cafeína a 25 mg/L em 40 minutos, com a mesma massa e pH 7, demonstrando a eficiência da matriz e da ativação para remoção de cafeína que removeu maior massa em menor tempo, comparada ao carvão comercial.

CONCLUSÕES:

Com os resultados obtidos pode-se verificar a eficiência da remoção de cafeína com o carvão produzido a partir da borra de café por meio de ativação química feita em capsulas de alumínio. A atmosfera inerte usualmente utilizada nas ativações atribui um valor elevado ao processo, e esse trabalho apresentou uma alternativa de baixo custo, com bons resultados.

Recomenda-se à trabalhos futuros, a caracterização do carvão ativado por esse método com o ativado em atmosfera inerte, objetivando a comparação mais aprofundada em termos de estrutura e qualidade do carvão ativado produzido.

AGRADECIMENTOS:

Os autores agradecem ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária (PPGEAS-UFG) e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Goiás (FAPEG) pelo apoio à pesquisa.

REFERÊNCIAS:

1. Barone, J. J., Roberts, H. Human consumption of caffeine. In Caffeine, ed Dews, P.B. Springer-Verlag: New York, 1984.

2. Berthou, F. ; Lagergren, S. *Handlingar Band.* **1998**, 24, 39.
3. Bhawani, S.A.; Fong, S. S.; Nasir, M, Ibrahim, M. *J Anal. Methods Chem.* **2015**, 170239, 2015.
4. Boonamnuyvitaya, V., Sae-ung, S., Tanthapanichakoon, W. *Sep Purif Technol*, **2005**, 42, 59.
5. Bouchenafa-Saïb, N., Mekarziab, A., Bouzidc, B., Mohammedia, O., Khelifac, A., Benrachedid, K., Belhaneche, N. *Desalin. Water treat.* **2014**, 52, 4920.
6. Cruz, J.R., Almeida, V., Calisto, R.J., Schneider, V.I., Esteves, E., Figueira, A.M.V.M. *Toxicol. Lett.*, **2015**, 238, 136.
7. Daneshvar A., Aboulfad, K., Viglino L., Broséus R., Sauvé S, Madoux-Humery A.S, Weyhenmeyer G.A, Prévost M. *Chemosphere*, **2012**, 88, 181.
8. Ferreira, A. P. *Cad. Saúde Pública*, **2005**, 6,1884.
9. François, L.L; Haro, N.K; Souza, F.S.; Féris, L. A., Remoção de cafeína por adsorção em carvão ativado. FIEMACON, Bento Gonçalves, Brasil, 2016.
10. Ho, Y. S; Wase, D. A. J., Forster, C. F., *Environ.Technol.***1996**, 17, 71.
11. Khenniche, L. *Benissad-Aissani, F. J. Chem. Eng. Data*, **2010**, 55, 4677.
12. Kurisserya, S., Kanavillil, N., Verenitchb,S., Mazumder, A. *Ecol. Indic.*, **2012**, 23, 501.
13. Oliveira L,C, Pereira E, Guimaraes I.R, Vallone A, Pereira M, Mesquita J.P, Sapag K. *J Hazard Mater*, **2005**, 185, 97.
14. Pires, A.; Almeida, A.; Correia, J.; Calisto, V.; Schneider, R. J.; Esteves, V.I; Soares, A.M.V.M.; Figueira, E.; Freitas, R. *Chemosphere*, **2016**, 146, 565.
15. Rai, M. K. Shahi, G., Meena, V. Meena, R. Chakraborty, S. Rai, B. N. Singh, R. S. Preparation and characterization of activated carbon from mango seed kernel for heavy metal removal from aqueous solution. CHEMCON, Guwahati, India 2015.
16. Rodríguez-Reinoso, F.; Molina-Sabio, M. *Carbon*, **1992**, 30, 1111.
17. Silveira Neta, J. J., Silva, C. J., Moreira, G. C., Reis, C., Reis, E. L. *Rev. Ambient. Água*, **2012**, 7,104.
18. Weber, W. J., Morris, J. C., *J. Sanit. Eng.* **1963**, 89, 31.