



Adsorção de cafeína em solução aquosa por biocarvão de resíduos do beneficiamento do algodão

Aline Gonçalves BARBOSA ¹, Tairine Fernanda da Silva MAGALHÃES ¹, Rossean GOLIN ²,
Heiriane Martins SOUSA ³, Amanda Alcaide Francisco FUKUMOTO ²,
Leonardo Gomes de VASCONCELOS ⁴, Eduardo Beraldo de MORAIS ^{*1,2}

¹ Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos, Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, MT, Brasil.

² Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, MT, Brasil.

³ Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Amazonas, Maués, AM, Brasil.

⁴ Departamento de Química, Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, MT, Brasil.

*E-mail: beraldo_morais@yahoo.com.br

Submetido em: 25/07/2023; Aceito em: 10/08/2024; Publicado em: 19/08/2024.

RESUMO: Neste estudo, biocarvão derivado de resíduos do beneficiamento do algodão (BCA) foi aplicado para a remoção de cafeína de água por meio da adsorção. A influência do pH inicial da solução (3, 5, 7 e 10), concentração de cafeína (25-200 mg L⁻¹), temperatura (30, 40 e 50 °C) e tempo de contato (0-120 min) foram avaliados. Estudos cinéticos e de equilíbrio mostraram que os dados tiveram melhor ajuste pelos modelos de pseudosegunda ordem e modelo de isoterma de Langmuir, respectivamente. A capacidade máxima de adsorção da cafeína pelo BCA foi estimada em 70,42 mg g⁻¹. A energia livre de ativação estimada pela isoterma de Dubinin-Radushkevich foi de 7,071 kJ mol⁻¹, indicando que a adsorção da cafeína pelo BCA se deu por um processo físico. O estudo termodinâmico apontou que a adsorção é de natureza endotérmica ($\Delta H > 0$) e não-espontânea ($\Delta G > 0$). A morfologia e grupos funcionais do BCA também foram caracterizados usando as técnicas de MEV e ATR-FTIR, respectivamente. O BCA apresentou estrutura porosa e os principais mecanismos envolvidos na adsorção da cafeína são ligação de hidrogênio, interação π - π e atração eletrostática. O BCA possui potencial para a remoção de cafeína de água.

Palavras-chave: cinética; modelos de isotermas; estudo termodinâmico; mecanismos de adsorção.

Caffeine adsorption in aqueous solution by biochar derived from cotton processing waste

ABSTRACT: In this study, biochar derived from cotton processing waste (BCA) was applied for caffeine removal from water through adsorption. The influence of initial solution pH (3, 5, 7, 10), caffeine concentration (25-200 mg L⁻¹), temperature (30, 40, 50 °C), and contact time (0-120 min) were evaluated. Kinetic and equilibrium studies showed that the data were better fitted by the pseudo-second-order model and Langmuir isotherm model, respectively. The maximum caffeine adsorption capacity by BCA was estimated at 70.42 mg g⁻¹. The activation energy estimated by the Dubinin-Radushkevich isotherm was 7.071 kJ mol⁻¹, indicating that caffeine adsorption by BCA occurred through a physical process. The thermodynamic study indicated that the adsorption is of endothermic nature ($\Delta H > 0$) and non-spontaneous ($\Delta G > 0$). The morphology and functional groups of BCA were also characterized using scanning electron microscopy (SEM) and attenuated total reflection Fourier-transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR), respectively. BCA exhibited a porous structure, and the main mechanisms involved in caffeine adsorption were hydrogen bonding, π - π interaction, and electrostatic attraction. BCA shows potential for caffeine removal from water.

Keywords: kinetic; isotherms models; thermodynamic studies; adsorption mechanisms.

1. INTRODUÇÃO

Produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais vêm sendo encontrados em diversas matrizes aquáticas (SOUZA et al., 2021; KOCK et al., 2023). Mesmo sendo detectados em baixas concentrações há grande preocupação por parte da comunidade científica, pois estes compostos acarretam riscos ecológicos significativos, podem causar desregulação endócrina nos organismos ou serem bioacumulados e induzem a resistência bacteriana a antibióticos (PRIYA et al., 2022). Além disso, parte desses compostos são quimicamente

estáveis o que aumenta sua acumulação nos ecossistemas aquáticos (KUMAR et al., 2023).

A descarga de efluentes de indústrias farmacêuticas, o descarte doméstico de fármacos por meio de esgoto, assim como a excreção de medicamentos e seus metabólitos pela urina são as principais fontes desses compostos no ambiente (KEERTHANAN et al., 2020a). Outra importante fonte é a pecuária, que contribui para a introdução de fármacos de uso veterinário no solo e principalmente em águas superficiais e subterrâneas (CHARUAUD et al., 2019).

A cafeína é uma substância psicoativa presente naturalmente em diversos alimentos e bebidas. Também é encontrada em produtos de higiene pessoal e em muitos medicamentos, já que atua como potencializador de analgésicos (BELTRAME et al., 2018). Devido as suas baixas taxas de metabolização aliadas ao alto consumo mundial, a cafeína é frequentemente encontrada em matrizes ambientais, tornando-se um importante contaminante de origem antropogênica (ZANELLA et al., 2021). Sua alta solubilidade em água ($21,6 \text{ g L}^{-1}$) é responsável pela meia-vida de até 100 dias dependendo das condições ambientais (KEERTHANAN et al., 2020a).

Os efeitos da presença de cafeína em corpos hídricos ainda são desconhecidos. Entretanto, pesquisas demonstraram que amêijoas (*Ruditapes philippinarum*) expostas a cafeína ($18 \mu\text{g L}^{-1}$) por 28 dias apresentaram diversas alterações bioquímicas, redução de suas reservas energéticas além de estresse oxidativo (CRUZ et al., 2016). A exposição de peixes *Astyanax altiparanae* à cafeína por um período de 96 h levou a inibição da enzima catalase no fígado e promoveu a peroxidação lipídica nesse órgão (MUÑOZ-PENUELA et al., 2021). Dessa forma, técnicas que promovam a remoção da cafeína dos efluentes antes de seu descarte no ambiente são necessárias.

Algumas técnicas como filtração por membrana, ozonização, radiação ultravioleta e oxidação química vêm sendo utilizadas para remoção de fármacos, incluindo a cafeína, porém essas são complexas e possuem elevado custo (SANTOS et al., 2022). Por outro lado, a adsorção é uma técnica versátil, de fácil operação, baixo custo e que apresenta elevadas taxas de remoção de contaminantes, incluindo os fármacos (MAGALHÃES et al., 2022).

Diversos materiais têm sido utilizados como adsorventes para a remoção de fármacos, dentre eles o biocarvão. Este é definido como um material sólido rico em carbono, obtido a partir da pirólise da matéria orgânica, que consiste na queima da biomassa em atmosfera rarefeita de oxigênio (MARCELINO et al., 2020). A utilização de biocarvões oriundos de diversas fontes de biomassa vem se mostrando eficiente na remoção da cafeína como o biocarvão de macrófita (Zanella et al., 2021), de folhas de abacaxi (Beltrame et al., 2018) e de borra de café (ZUNGU et al., 2022). Além de sua eficiência na remoção de contaminantes, o biocarvão contribui para a sustentabilidade ao promover a reciclagem de resíduos orgânicos, principalmente aqueles de origem agrícola e oferece uma estabilidade química e durabilidade que permitem sua regeneração e reuso no processo de adsorção, reduzindo a necessidade de substituição frequente (ENAIME et al., 2020; ALSAWY et al., 2022; BASKAR et al., 2022).

No estado de Mato Grosso, Brasil, a indústria algodoeira produz elevada quantidade de resíduo durante o beneficiamento (descaroçamento) do algodão. Este resíduo é constituído principalmente de restos da planta como cascas e pequenos gravetos (TORRE; SILVA, 2014). A utilização desse resíduo para a produção de biocarvões é bastante vantajosa, pois além de contribuir para sua gestão, pode gerar um material adsorvente com potencial emprego no tratamento de águas residuárias e para abastecimento (PRIMAZ et al., 2021).

Neste estudo, pela primeira vez, biocarvão produzido a partir de resíduos do beneficiamento do algodão foi utilizado para a remoção de cafeína em águas, por meio do processo de adsorção. Dessa forma, o objetivo desta pesquisa foi

avaliar os parâmetros que influenciaram o processo adsorptivo utilizando estudos cinéticos, de isotermas de adsorção e termodinâmico, sob diferentes condições de pH, concentração da cafeína, temperatura e tempo de contato.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Reagentes químicos

A cafeína (fórmula molecular: $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$, número CAS: 58-08-2) foi adquirida da marca Sigma Aldrich. Todas as soluções de cafeína foram preparadas com água ultrapura (MilliQ) e o pH inicial desejado foi ajustado usando soluções de 0,1 M de NaOH ou HCl. Hidróxido de sódio, ácido clorídrico e etanol (99,5%), este utilizado na lavagem do biocarvão, foram adquiridos da marca Synth.

2.2. Produção e caracterização do biocarvão

O biocarvão (BCA) foi gerado a partir de resíduos da agroindústria do beneficiamento do algodão, em reator de bateladas, por SPPT Pesquisas Tecnológicas Ltda., Mogi Morim, São Paulo, Brasil, por meio da pirólise lenta a 400°C . Outros detalhes da produção do BCA estão disponíveis em Speratti et al. (2017).

Inicialmente o BCA foi moído em partículas $\leq 0,25 \text{ mm}$ de tamanho, lavado com etanol (99,5%) para a remoção de impurezas de sua superfície, seco em estufa a 100°C por 2 horas e armazenado em dessecador para caracterização e uso nos experimentos.

A morfologia da superfície do BCA foi analisada por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em um equipamento Shimadzu - SuperScan SSX-50, com tensão de aceleração de 20 kV. O ponto de carga zero (pH_{PCZ}) do BCA foi determinado em diferentes faixas de pH, usando porções de 20 mL de solução de KNO_3 (0,1 M) com valores de pH corrigidos para a faixa entre 2 e 10,5, utilizando soluções de NaOH ou HCl 0,1 M. Após a correção do pH, a determinação do pH_{PCZ} seguiu com a adição de 0,03 g de BCA à solução, mantidos sob agitação em Shaker (200 rpm) por 24 h a $24 \pm 1,0^\circ\text{C}$, e posterior determinação do pH final das soluções de KNO_3 e cálculo do pH_{PCZ} a partir da variação de pH ($\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$) (DAHRI; KOOH; LIM, 2014).

A composição dos principais grupos funcionais presentes na superfície do BCA, antes e depois dos ensaios de adsorção da cafeína, foi caracterizada por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier acoplado ao modo de Reflectância Total Atenuada (ATR-FTIR), em um espectrofotômetro Shimadzu Irtaffinity-1 (Shimadzu Corporation).

2.3 Experimentos de adsorção

Os experimentos de adsorção foram conduzidos em frascos de vidro de 50 mL contendo 15 mL da solução de cafeína, com avaliação da influência de faixas de pH (3, 5, 7 e 10), temperatura (30, 40 e 50°C), tempo de contato (0-120 min) e concentração de cafeína ($25\text{-}200 \text{ mg L}^{-1}$). As soluções foram mantidas sob agitação em Shaker orbital a 200 rpm. Após agitação, as soluções foram filtradas, usando membranas com porosidade de $0,45 \mu\text{m}$. As concentrações residuais de cafeína nas soluções foram determinadas em espectrofotômetro UV-Vis (marca Hach, modelo DR-6000) em $\lambda = 237 \text{ nm}$. Todos os experimentos foram efetuados em triplicata. A capacidade de adsorção da cafeína pelo BCA (q_e , mg g^{-1}) foi calculada usando a Equação 1 (NASCIMENTO et al., 2024):

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)}{B} \quad (01)$$

em que: C_i = concentração inicial da cafeína (mg L^{-1}); C_e = concentração da cafeína no equilíbrio (mg L^{-1}); B = concentração do BCA na solução (g L^{-1}).

2.4 Estudo cinético e isotermas de adsorção

Os modelos cinéticos de pseudoprima ordem (LAGERGREN, 1898) e pseudosegunda ordem (HO; MCKAY, 1999) foram aplicados no estudo cinético de adsorção da cafeína pelo BCA. As formas lineares desses modelos são apresentadas nas Equações 2 e 3, respectivamente:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (02)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (03)$$

em que: q_e (mg g^{-1}) = capacidade de adsorção do BCA no equilíbrio, q_t (mg g^{-1}) = capacidade de adsorção do BCA no tempo t , K_1 (min^{-1}) = constante de pseudoprima ordem e K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) = constante de pseudosegunda ordem.

Para o estudo de equilíbrio, os modelos de isotermas de adsorção de Langmuir (LANGMUIR, 1918), Freundlich (FREUNDLICH, 1906) e Dubinin-Radushkevich (D-R) (DUBININ; RADUSHKEVICH, 1947) foram utilizados. As formas lineares desses modelos são apresentadas nas Equações 4 a 6, respectivamente:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \left(\frac{1}{q_m K_L} \right) \frac{1}{C_e} \quad (04)$$

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (05)$$

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \epsilon^2 \quad (06)$$

em que: q_e (mg g^{-1}) = capacidade de adsorção do BCA no equilíbrio, q_m (mg g^{-1}) = capacidade máxima de adsorção do BCA, C_e (mg L^{-1}): concentração da cafeína na solução no equilíbrio, K_L (L mg^{-1}) = constante de Langmuir, K_f ($(\text{mg g}^{-1}) (\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$) = constante de Freundlich, n = fator de heterogeneidade, ϵ = potencial de Polanyi, β = constante de energia de adsorção ($\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$).

2.5 Estudo termodinâmico

Para o estudo termodinâmico da adsorção da cafeína pelo BCA, foram determinados os parâmetros variação de entalpia (ΔH), variação de entropia (ΔS) e variação da energia livre de Gibbs (ΔG) por meio das Equações 7 a 9:

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (07)$$

$$\Delta G = -RT \ln(K_d) \quad (08)$$

$$\ln(K_d) = -\frac{\Delta G}{RT} = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (09)$$

em que: K_d (q_e/C_e) = coeficiente de distribuição, R = constante universal dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$) e T = temperatura (K).

3. RESULTADOS

3.1. Caracterização do BCA

As imagens de MEV foram obtidas em diferentes ampliações ($\times 180$ e $\times 350$) (Figura 1). É nítida a estrutura laminar porosa do BCA, típica de materiais de origem vegetal submetidos ao processo de pirólise (ZANELLA et al., 2021).

Além disso, observa-se que os poros apresentam uma distribuição homogênea, o que pode favorecer a uniformidade no processo de adsorção.

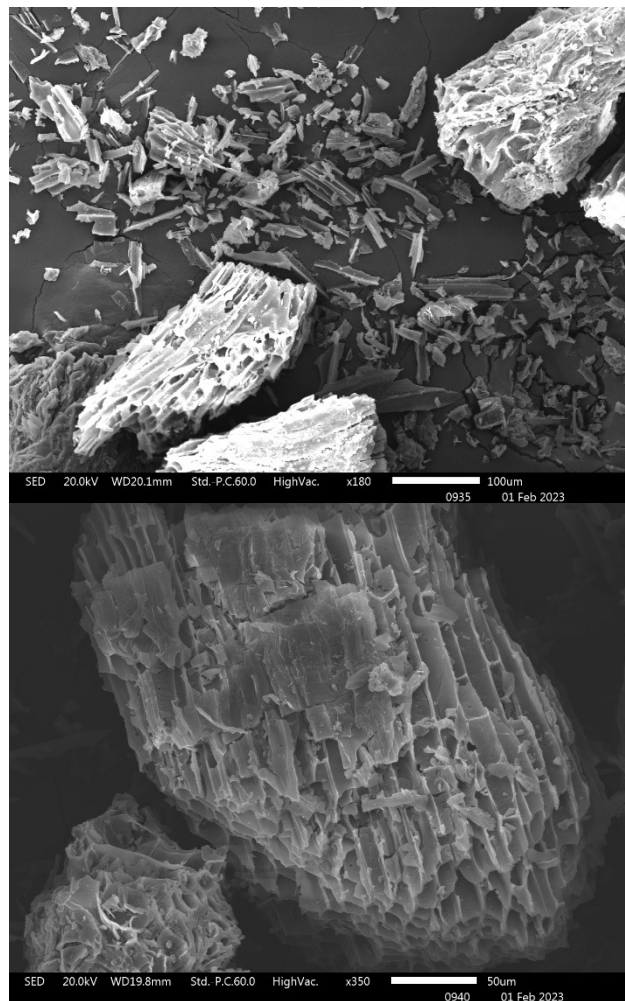


Figura 1. Imagens de MEV do BCA obtidas em diferentes ampliações.

Figure 1. SEM images of BCA obtained at different magnifications.

Os espectros de ATR-FTIR do BCA antes e após a adsorção da cafeína são apresentados na Figura 2, e indicaram a presença de vários grupos funcionais na superfície do biocarvão. A banda em 3616 cm^{-1} observada no espectro do BCA está relacionada com a vibração de estiramento do grupo O-H (SANTOS et al., 2022). Esta banda foi deslocada para 3603 cm^{-1} após a adsorção da cafeína. A banda em 2951 cm^{-1} é característica do estiramento da ligação C-H (ALMEIDA et al., 2021). A banda em 1556 cm^{-1} é típica de vibrações de estiramento de C=C em anéis aromáticos (KEERTHANAN et al., 2020a) e sofreu deslocamento após a adsorção da cafeína para 1550 cm^{-1} . As bandas 1365 e 1211 cm^{-1} estão relacionadas com a deformação angular de C-CH₃ e vibração de estiramento de C-O, respectivamente (GOLIN et al., 2022). A absorção em 1136 cm^{-1} está em conexão com a vibração assimétrica do grupo C-O-C (SANTOS et al., 2022). As bandas na região de $1100-1000 \text{ cm}^{-1}$ são coerentes com a vibração de estiramento da ligação C-O-C (MAGALHÃES et al., 2022). A banda em 831 cm^{-1} é atribuída a deformação fora do plano de ligações C-H de anéis aromáticos (KEERTHANAN et al., 2020a). Após a adsorção da cafeína esta banda foi deslocada para 841 cm^{-1} .

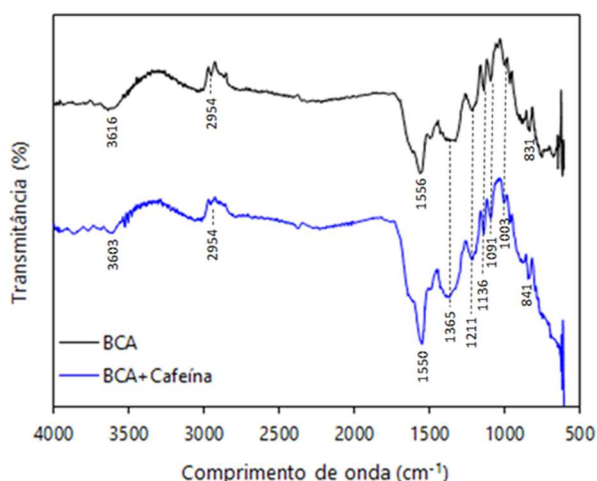


Figura 2. Espectros de ATR-FTIR do BCA antes e após a adsorção da cafeína.

Figure 2. ATR-FTIR spectra of BCA before and after caffeine adsorption.

O ponto de carga zero (pH_{PCZ}) para o BCA também foi determinado. O valor foi estimado em 8,29 a partir do gráfico pH inicial versus ΔpH (Figura 3).

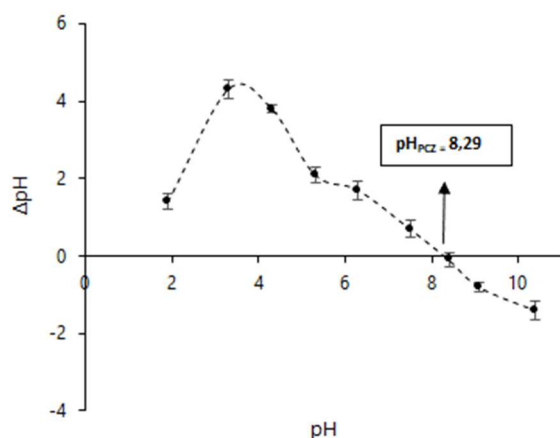


Figura 3. Ponto de carga zero do BCA.

Figure 3. Point of zero charge of BCA.

3.2. Efeito do pH

A Figura 4 apresenta o efeito do pH na adsorção da cafeína pelo BCA. Os valores de q_e variaram de 9,50 $mg\ g^{-1}$ ($pH=7,0$) para 10,96 $mg\ g^{-1}$ ($pH=4,0$) após 1440 minutos de agitação. Essa variação, entretanto, não foi estatisticamente significativa segundo a análise de variância (ANOVA) ao nível de 5% de significância ($F=2,426$, $p=0,16$). Por esse motivo, os demais experimentos foram efetuados sem a correção do pH, o qual situou em 6,7.

3.3. Efeito do tempo de contato e cinética de adsorção

Na Figura 5a é apresentado a influência do tempo de contato na capacidade de adsorção da cafeína pelo BCA nas temperaturas 30, 40 e 50 °C. Observou-se rápida adsorção nos primeiros 20 minutos, com mínima ou nenhuma adsorção após esse período. Os parâmetros calculados dos modelos cinéticos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem são apresentados na Tabela 1. Considerando o coeficiente de determinação (R^2) para o modelo de pseudoprimeira ordem, que variaram de 0,504 a 0,686, os dados não foram ajustados satisfatoriamente, assim como os

valores de q_e calculados (1,81, 1,56 e 2,13 $mg\ g^{-1}$ para as temperaturas 30, 40 e 50 °C, respectivamente) não predisseram os valores de q_e experimentais (2,90, 4,68 e 5,68 $mg\ g^{-1}$ para as temperaturas 30, 40 e 50 °C, respectivamente). Por outro lado, os valores de R^2 para o modelo de pseudossegunda ordem foram melhores (Tabela 1, Figura 5b), com boa acurácia na previsão dos valores de q_e experimentais.

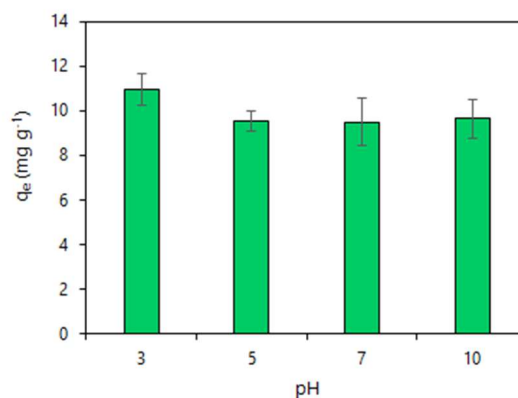


Figura 4. Efeito do pH na adsorção da cafeína pelo BCA (concentração de cafeína = 20 $mg\ L^{-1}$; tempo de contato = 1440 minutos; concentração de BCA = 1,0 $g\ L^{-1}$; temperatura = 30°C).

Figure 4. Effect of pH on the adsorption of caffeine by BCA (caffeine concentration = 20 $mg\ L^{-1}$; contact time = 1440 min; BCA concentration = 1.0 $g\ L^{-1}$; temperature = 30°C).

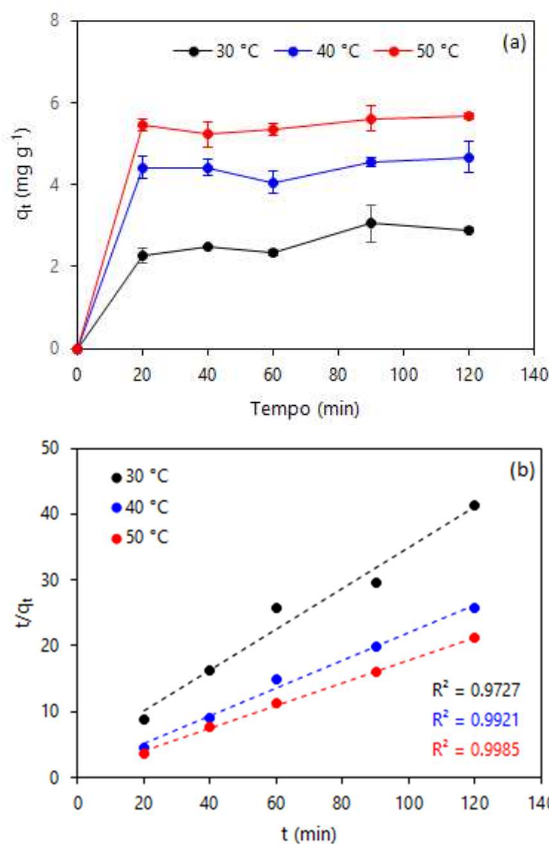


Figura 5. Efeito do tempo de contato (a) e modelo cinético pseudossegunda ordem (b) para a adsorção da cafeína pelo BCA, em diferentes temperaturas.

Figure 5. Effect of contact time (a) and pseudo-second order kinetics model (b) for the adsorption of caffeine onto BCA, at different temperatures.

Tabela 1. Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem para a adsorção da cafeína pelo BCA.

Modelo	Temperatura (°C)		
	30	40	50
$q_{\text{experimental}}$ (mg g ⁻¹)	2,90	4,68	5,68
Pseudoprimeira ordem			
q_1 (mg g ⁻¹)	1,81	1,56	2,13
k_1 (min ⁻¹)	0,027	0,040	0,028
R^2	0,633	0,504	0,686
Pseudossegunda ordem			
q_2 (mg g ⁻¹)	3,22	4,76	5,79
k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,096	0,044	0,030
R^2	0,973	0,992	0,999

3.5. Isotermas de adsorção

Os parâmetros dos modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e D-R utilizados para descrever a adsorção da cafeína sobre o BAC são apresentados na Tabela 2. A partir do coeficiente de determinação, verifica-se que os dados de adsorção tiveram melhor ajuste pelo modelo de Langmuir ($R^2=0,977$) se comparado ao modelo de Freundlich ($R^2=0,873$) (Figuras 6a e 6b). A capacidade máxima de adsorção da cafeína pelo BAC foi estimada em 70,42 mg g⁻¹ segundo a isoterma de Langmuir. Já a energia livre de adsorção (E , kJ mol⁻¹) da cafeína pelo BCA, calculada a partir da constante de energia de adsorção ($E = 1/\sqrt{2\beta}$), foi estimada em 7,071 kJ mol⁻¹ por meio do modelo D-R.

Tabela 2. Sumário dos parâmetros de isoterma de adsorção da cafeína pelo BCA.

Table 2. Summary of isotherm parameters for the adsorption of caffeine by BCA.

Modelo	Parâmetro
<i>Langmuir</i>	
q_{max} (mg g ⁻¹)	70,42
K_L (L mg ⁻¹)	$8,7 \times 10^{-3}$
R^2	0,974
<i>Freundlich</i>	
K_F (mg g ⁻¹) (mg L ⁻¹) ^{-1/n}	0,239
n	0,8085
R^2	0,876
<i>D-R</i>	
q_m (mmol g ⁻¹)	449,73
β (mol ² J ⁻²)	$1,0 \times 10^{-8}$
E (kJ mol ⁻¹)	7,071
R^2	0,897

3.6 Estudo termodinâmico

Os parâmetros termodinâmicos calculados para a adsorção da cafeína pelo BCA estão sumarizados na Tabela 3. A variação de entalpia (ΔH) e variação de entropia (ΔS) foram estimadas por meio do gráfico $\ln K_D$ versus $1/T$ (Figura 7). O valor positivo de ΔH (34,70 KJ mol⁻¹) indicou que o processo de adsorção da cafeína pelo BCA é endotérmico, ou seja, é facilitado com o aumento da temperatura. A ΔS também foi positiva revelando que a aleatoriedade na interface solução/sólido aumenta durante a adsorção da cafeína. Os valores positivos de ΔG indicaram que a adsorção da cafeína pelo BCA é não espontânea.

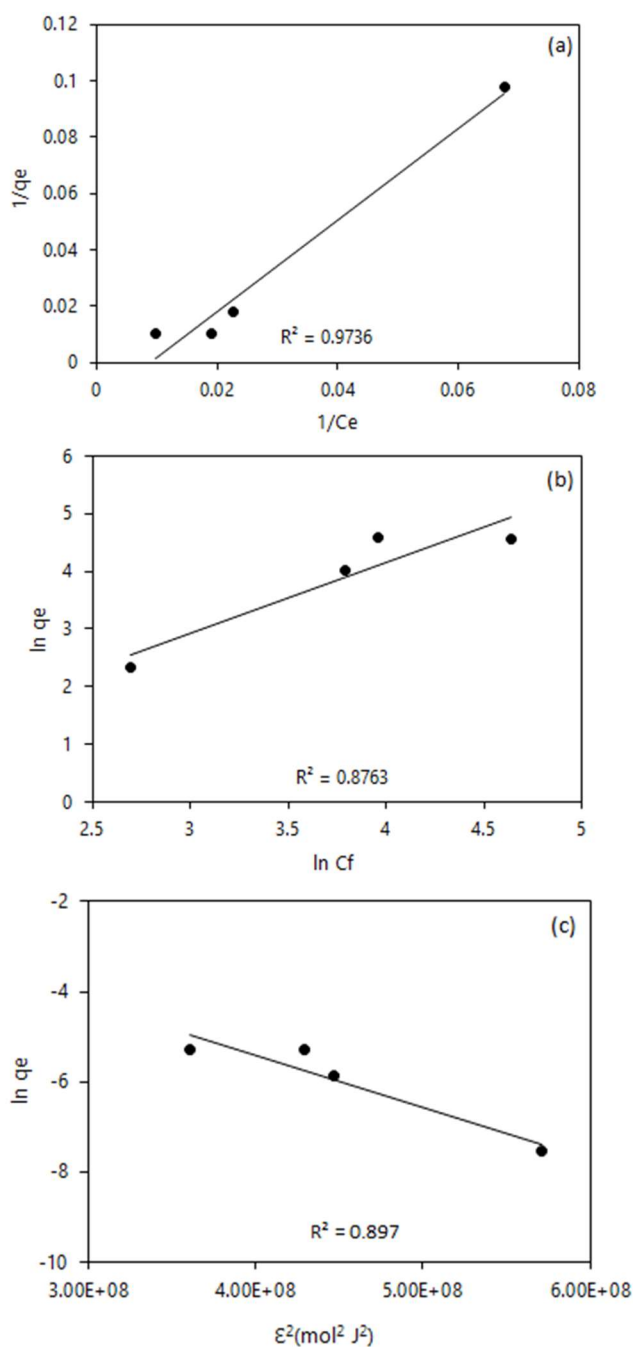


Figura 6. Modelos de isoterma de Langmuir (a), Freundlich (b) e D-R (c) para a adsorção de cafeína por BCA.

Figure 6. Langmuir (a), Freundlich (b) and D-R isotherms models for the adsorption of caffeine onto BCA.

Tabela 3. Parâmetros termodinâmicos para a adsorção de cafeína por BCA.

Table 3. Thermodynamic parameters for caffeine adsorption onto BCA.

T (°C)	K_D	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
30	0.1696	4,472	36,697	100,10
40	0.3052	3,090		
50	0.3963	2,487		

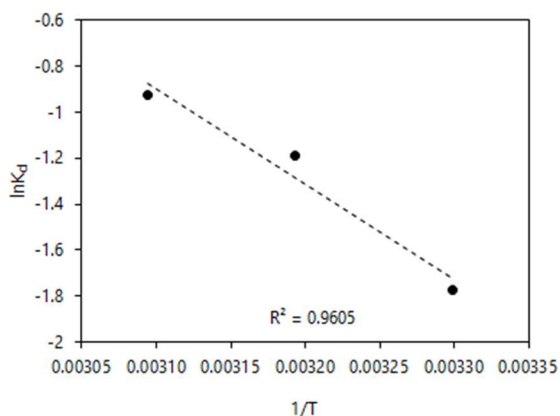


Figura 7. Gráfico de $\ln K_D$ versus $1/T$ para avaliação termodinâmica da adsorção da cafeína em BCA.

Figure 7. Plot of $\ln K_D$ versus $1/T$ for thermodynamic evaluation of caffeine adsorption onto BCA.

4. DISCUSSÃO

A análise dos espectros de ATR-FTIR do BCA revelou que vários grupos funcionais estão presentes na superfície do biocarvão. Após o processo de adsorção, houve o deslocamento da banda do grupo O–H o que indica a interação da cafeína com o BCA por meio de ligações de hidrogênio. Também se observou o deslocamento da banda do grupamento C=C revelando a participação da estrutura aromática presente no BCA no processo de adsorção da cafeína via interações π - π . Esses dois grupos também foram identificados como os responsáveis pela adsorção da cafeína por biocarvão de *Gliricidia sepium* (Keerthanan et al., 2020a) e biocarvão de *Eichornia crassipes* (ZANELLA et al., 2021).

O ponto de carga zero (pH_{PCZ}) é o valor de pH no qual a soma das cargas positivas e negativas na superfície do adsorvente é igual a zero. Quando o pH for menor que o pH_{PCZ} , ou seja, menor que 8,29, a superfície do BCA estará carregada positivamente e quando o pH for maior que o pH_{PCZ} estará carregada negativamente (SANTOS et al. 2022). Isso afetará o processo de adsorção pois a cafeína pode estar carregada positivamente em valores de pH baixos e negativamente em valores de pH altos (Taoufik et al., 2022) e, portanto, é provável que a adsorção da cafeína no BCA também ocorra por meio de atração eletrostática. A Figura 8 apresenta os principais mecanismos envolvidos na adsorção da cafeína pelo BCA.

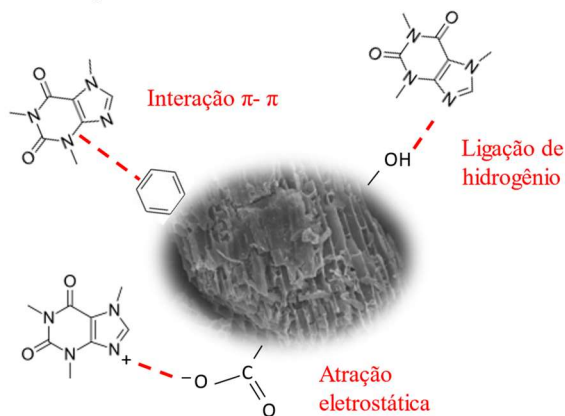


Figura 8. Possíveis mecanismos envolvidos na adsorção da cafeína pelo BCA.

Figure 8. Possible mechanisms involved in caffeine adsorption by BCA.

O pH é um dos principais parâmetros que influencia o processo de adsorção pois afeta a ionização do adsorbato e dos grupos funcionais na superfície do adsorvente (KEERTHANAN et al., 2020b). No presente estudo, a remoção da cafeína pelo BCA não sofreu influência do pH uma vez que os valores encontrados não diferiram estatisticamente entre si ($p > 0,05$). Tal resultado é explicado pelos diversos mecanismos relatados anteriormente que estão envolvidos na adsorção da cafeína, e que predominam de acordo com os valores de pH.

Outro fator que deve ser considerado em um processo de adsorção é o tempo necessário para que o adsorbato seja removido pelo adsorvente até que o equilíbrio seja atingido. Quanto menor esse tempo mais vantajoso a aplicação do processo de adsorção em escala real. A adsorção da cafeína pelo BCA atingiu o equilíbrio em 20 minutos (Figura 5a). Comparado aos tempos necessários para se atingir o equilíbrio obtidos para outros estudos com biocarvões, a aplicação do BCA se mostrou mais vantajosa. Almeida et al. (2021) em estudo de remoção de cafeína usando biocarvão de sementes de açaí concluíram que o equilíbrio era atingido após 60 minutos. Zanella et al. (2021) usando biocarvão derivado da macrófita *Eichornia crassipes* também encontraram que 60 minutos foram necessários para se atingir o equilíbrio enquanto que Keerthanan et al. (2020a) apontaram o tempo de 180 minutos nos experimentos de remoção da cafeína por biocarvão de *Gliricidia sepium*.

As isotermas de adsorção descrevem a relação entre a quantidade de cafeína adsorvida no BCA e a concentração residual desse composto na solução permitindo que o mecanismo de interação entre adsorbato/adsorvente seja avaliado. O modelo de isoterma de Langmuir apresentou o melhor ajuste para os dados quando comparado ao modelo de Freundlich. A isoterma de Langmuir indica que a adsorção da cafeína na superfície do BCA ocorreu por meio da formação de uma monocamada homogênea, com cada sítio ativo de ligação recebendo apenas uma unidade do adsorbato e com energia de adsorção distribuída entre os sítios de forma igualitária (LANGMUIR, 1918). A capacidade máxima de adsorção da cafeína de $70,42 \text{ mg g}^{-1}$ para o BCA se mostrou superior aos valores obtidos para biocarvão de folhas de pinheiro ($6,26 \text{ mg g}^{-1}$) (Anastopoulos et al., 2020), biocarvão de *Gliricidia sepium* ($16,26 \text{ mg g}^{-1}$) (Keerthanan et al., 2020a) e biocarvão de bagaço de fique ($40,20 \text{ mg g}^{-1}$) (Correa-Navarro et al., 2020) e foi comparável aos valores obtidos para biocarvão de resíduos do processamento do café ($75,46 \text{ mg g}^{-1}$) (Zungu et al., 2022) e biocarvão de resíduos da indústria madeireira modificado por nanopartículas de ferro ($75,10 \text{ mg g}^{-1}$) (LIYANAGE et al., 2020). A partir da energia livre de adsorção calculada pelo modelo de isoterma D-R é possível avaliar a natureza química ou física do processo de adsorção. Quando E é maior que 8 kJ mol^{-1} , o processo de adsorção é controlado por um processo químico enquanto que valores abaixo são controlados por processos físicos. Assim, a natureza da adsorção da cafeína pelo BCA é física, uma vez que E foi estimado em $7,071 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Os valores de ΔG diminuíram de $4,472$ para $2,487 \text{ kJ mol}^{-1}$ quando a temperatura passou de 30 para $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ indicando que a reação se torna mais propícia com o aumento da temperatura, uma vez que a alta desse parâmetro intensifica o movimento das moléculas favorecendo o contato e consequentemente a adsorção é mais provável de ocorrer. Os valores positivos de ΔG sugerem que o processo de adsorção

da cafeína pelo BCA requer uma certa quantidade de energia para torná-lo mais viável.

5. CONCLUSÕES

Nesse estudo, biocarvão derivado de resíduos do beneficiamento do algodão foi aplicado na remoção de cafeína de água por meio da adsorção. A remoção da cafeína não teve influência dos valores de pH avaliados (3, 5, 7 e 10). Os dados de adsorção foram descritos satisfatoriamente pelos modelos cinéticos de pseudossegunda ordem e modelo de isoterma de Langmuir. A capacidade máxima de adsorção da cafeína pelo BCA foi estimada em 70,42 mg g⁻¹. Os principais mecanismos envolvidos no processo de adsorção foram ligações de hidrogênio, interações π - π e interações iônicas. A remoção da cafeína pelo BCA se mostrou endotérmica, não espontânea e regido por um processo físico. Os resultados indicaram que o BCA pode ser um material alternativo para a remoção de cafeína de água.

6. REFERÊNCIAS

- ALSAWY, T.; RASHAD, E.; EL-QELISH, M.; MOHAMMED, R. H. A comprehensive review on the chemical regeneration of biochar adsorbent for sustainable wastewater treatment. **NPJ Clean Water**, v. 5, n. 29, p. 1-21, 2022. <https://doi.org/10.1038/s41545-022-00172-3>
- ALMEIDA, A. S. V.; VIEIRA, W. T.; BISPO, M. D.; MELO, S. F.; SILVA, T. L.; BALLIANO, T. L.; VIEIRA, M. G. A.; SOLETTI, J. I. Caffeine removal using activated biochar from acai seed (*Euterpe oleracea* Mart): Experimental study and description of adsorbate properties using Density Functional Theory (DFT). **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 1, p. 1-10, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104891>
- ANASTOPOULOS, I.; KATSOUROMALLI, A.; PASHALIDIS, I. Oxidized biochar obtained from pine needles as a novel adsorbent to remove caffeine from aqueous solutions. **Journal of Molecular Liquids**, v. 304, n. 15, p. 1-6, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112661>
- BASKAR, A. V.; BOLAN, N.; HOANG, S. A.; SOORIYAKUMAR, P.; KUMAR, M.; SINGH, L.; JASEMIZAD, T.; PADHYE, L. P.; SINGH, G.; VINU, A.; SARKAR, B.; KIRKHAM, M. B.; RINKLEBE, J.; WANG, S.; WANG, H.; BALASUBRAMANIAN, R.; SIDDIQUE, K. H. M. Recovery, regeneration and sustainable management of spent adsorbents from wastewater treatment streams: A review. **Science of the Total Environment**, v. 822, p. 1-24, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153555>
- BELTRAME, K. K.; CAZETTA, A. L.; SOUZA, P. S. C.; SPESSATO, L.; SILVA, T. L. ALMEIDA, V. C. Adsorption of caffeine on mesoporous activated carbon fibers prepared from pineapple plant leaves. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 147, p. 64-71, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.08.034>
- CHARUAUD, L.; JARDE, E.; JAFFREZIC, A.; THOMAS, M. F.; LE BOT, B. Veterinary pharmaceutical residues from natural water to tap water: sales, occurrence and fate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 361, n. 5, p. 169-186, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.08.075>
- CORREA-NAVARRO, Y. M.; GIRALDO, L.; MORENO-PIRAJÁN, J. C. Biochar from fique bagasse for remotion of caffeine and diclofenac from aqueous solution. **Molecules**, v. 25, n. 8, e1849, 2020. <https://doi.org/10.3390/molecules25081849>
- CRUZ, D.; ALMEIDA, A.; CALISTO, V.; ESTEVES, V. I.; SCHNEIDER, R. J.; WRONA, F. J.; SOARES, A. M. V. M.; FIGUEIRA, E.; FREITAS, R. Caffeine impacts in the clam *Ruditapes philippinarum*: alterations on energy reserves, metabolic activity and oxidative stress biomarkers. **Chemosphere**, v. 160, p. 95-103, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.06.06>
- DAHRI, M. K.; KOOH, M. R. R.; LIM, L. B. L. Water remediation using low-cost adsorbent walnut shell for removal of malachite green: equilibrium, kinetics, thermodynamic and regeneration studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 3, p. 1434-1444, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.07.008>
- DUBININ, M. M.; RADUSHKEVICH, L. V. Equation of the characteristic curve of activated charcoal. **Proceedings of the USSR Academy Sciences**, v. 55, p. 331-333, 1947.
- ENAI, G.; BAÇAOUI, A.; YAACOUBI, A.; LÜBKEN, M. Biochar for wastewater treatment - conversion technologies and applications. **Applied Sciences**, v. 10, n. 10, e3492, 2020. <https://doi.org/10.3390/app10103492>
- FREUNDLICH, H. Über die adsorption in Lösungen. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 57U, n. 1, 2017.
- GOLIN, R.; LOPES, V. C. P.; CAIXETA, D. S.; MENEZES FILHO, F. C. M.; DALL'OGGIO, E. L.; VASCONCELOS, L. G.; MORAIS, E. B. Descoloração de Rodamina B via reação Fenton usando nanopartículas de ferro suportadas em biomassa da casca de Castanha-do-Brasil. **Matéria**, v. 27, n. 3, e20220039, 2022. <https://doi.org/10.1590/1517-7076-RMAT-2022-0039>
- HO, Y. ; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451-465, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)
- KEERTHANAN, S.; RAJAPAKSHA, S. M.; TRAKAL, L.; VITHANAGE, M. Caffeine removal by *Gliricidia sepium* biochar: Influence of pyrolysis temperature and physicochemical properties. **Environmental Research**, v. 189, p. 1-12, 2020a. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109865>
- KEERTHANAN, S.; BHATNAGAR, A.; MAHATANTILA, K.; JAYASINGHE, C.; OK, Y. S.; VITHANAGE, M. Engineered tea-waste biochar for the removal of caffeine, a model compound in pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), from aqueous media. **Environmental Technology and Innovation**, v. 19, p. 1-13, 2020b. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100847>
- KOCK, A.; GLANVILLE, H. C.; LAW, A. C.; STANTON, T.; CARTER, L. J.; TAYLOR, J. C. Emerging challenges of the impacts of pharmaceuticals on aquatic ecosystems: a diatom perspective. **Science of the Total Environment**, v. 878, p. 11-10, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.162939>

- KUMAR, S.; YADAV, S.; KATARIA, N.; CHAUHAN, A. K.; JOSHI, S.; GUPTA, R.; KUMAR, P.; CHONG, J. W. R.; KHOO, K. S.; SHOW, P. L. Recent advancement in nanotechnology for the treatment of pharmaceutical wastewater: sources, toxicity, and remediation technology. **Current Pollution Reports**, v. 9, p. 110-142, 2023. <https://doi.org/10.1007/s40726-023-00251-0>
- LAGERGREN, S. Y. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, kungliga svenska vetenskapsakademiens. **Handlingar**, v. 24, p. 1-39, 1898.
- LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918.
- LIYANAGE, A. S.; CANADAY, S.; PITTMAN JR., C. U.; MLSNA, T. Rapid remediation of pharmaceuticals from wastewater using magnetic Fe₃O₄/Douglas fir biochar adsorbents. **Chemosphere**, v. 258, p. 1-11, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127336>
- MAGALHÃES, T. F. S.; BARBOSA, A. G.; GOLIN, R.; TEREZO, A. J.; VASCONCELOS, L. G.; MORAIS, E. B. Síntese de hidrocarvão a partir da casca do fruto de baciaúva e sua aplicação na remoção de diuron de água contaminada. **Nativa**, v. 10, n. 4, p. 486-494, 2022. <https://doi.org/10.31413/nativa.v10i4.13783>
- MARCELINO, I. P.; LOSS, A.; ANDRADE, M. A. N. Aspectos gerais do uso do biochar para sustentabilidade com ênfase aos atributos edáficos: a revisão. **Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental**, v. 9, p. 301-319, 2020. <https://doi.org/10.19177/rgsa.v9e02020301-319>
- MUÑOZ-PENUELA, M.; LO NOSTRO, F. L.; GOMES, A. D. O.; TOLUSSI, C. E.; BRANCO, G. S.; PINHEIRO, J. P. S.; GODOI, F. G. A.; MOREIRA, R. G. Diclofenac and caffeine inhibit hepatic antioxidant enzymes in the freshwater fish *Astyanax altiparanae* (Teleostei: Characiformes). **Comparative Biochemistry and Physiology Part C**, v. 240, p. 1-8, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.cbpc.2020.108910>
- NASCIMENTO, M. X.; SANTOS, B. A. P.; NASSARDEN, M. M. S.; NOGUEIRA, K. S.; BARROS, R. G. S.; GOLIN, R.; SIQUEIRA, A. B.; VASCONCELOS, L. G.; MORAIS, E. B. Artificial neural network-based modeling of Malachite green adsorption onto baru fruit endocarp: Insights into equilibrium, kinetic, and thermodynamic behavior. **International Journal of Phytoremediation**, 2024. <https://doi.org/10.1080/15226514.2024.2354411>
- PRIMAZ, C. T.; RIBES-GREUS, A.; JACQUES, R. A. Valorization of cotton residues for production of bio-oil and engineered biochar. **Energy**, v. 235, p. 1-11, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.121363>
- PRIYA, A. K.; GNANASEKARAN, L.; RAJENDRAN, S.; QIN, J.; VASSEGHIAN, Y. Occurrences and removal of pharmaceutical and personal care products from aquatic systems using advanced treatment- A review. **Environmental Research**, v. 204, p. 1-15, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112298>
- SANTOS, B. A. P.; DALL'OGGIO, E. L.; SIQUEIRA, A. B.; VASCONCELOS, L. G.; MORAIS, E. B. Chemically activated sugarcane bagasse for biosorption of ibuprofen from aqueous solution. **Matéria**, v. 27, n. 2, e13186, 2022. <https://doi.org/10.1590/S1517-707620220002.1386>
- SOUZA, H. O.; COSTA, R. dos S.; QUADRA, G. R.; FERNANDEZ, M. A. S. Pharmaceutical pollution and sustainable development goals: Going the right way? **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 21, p. 1-9, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2021.100428>
- SPERATTI, A. B.; JOHNSON, M. S.; SOUSA, H. M.; TORRES, G. N.; COUTO, E. G. Impact of different agricultural waste biochars on maize biomass and soil water content in a Brazilian Cerrado Arenosol. **Agronomy**, v. 7, n. 3, e49, 2017. <https://doi.org/10.3390/agronomy7030049>
- TAOUFIK, N.; BOUMYA, W.; ELMOUBARKI, R.; ELHALIL, A.; ACHAK, M.; ABDENNOURI, M.; BARKA, N. Experimental design, machine learning approaches for the optimization and modeling of caffeine adsorption. **Materials Today Chemistry**, v. 23, p.1-17, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2021.100732>
- TORRE, E. R.; SILVA, M. S. **Compostagem de subprodutos das algodoceiras**. Circular técnica, Instituto Matogrossense do Algodão, nº II, 2014. Disponível em: https://imamt.org.br/wp-content/uploads/2019/03/circular_tecnica_edicao11_b_x.pdf. Acesso em: 08 ago. 2024.
- ZANELLA, H. G.; SPESSATO, L.; LOPES, G. K. P.; YOKOYAMA, J. T. C.; SILVA, M. C.; SOUZA, P. S. C.; RONIX, A.; CAZETTA, A. L.; ALMEIDA, V. C. Caffeine adsorption on activated biochar derived from macrophytes (*Eichhornia crassipes*). **Journal of Molecular Liquids**, v. 340, p. 1-9, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117206>
- ZUNGU, V.; HADEBE, L.; MPUNGUSE, P.; HAMZA, I.; AMAKU, J.; GUMBI, B. Fabrication of biochar materials from biowaste coffee grounds and assessment of its adsorbent efficiency for remediation of water-soluble pharmaceuticals. **Sustainability**, v. 14, n. 5, e2931, 2022. <https://doi.org/10.3390/su14052931>

Agradecimentos: O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Contribuição dos autores: A.G.B. – metodologia, investigação ou coleta de dado, validação, redação (rascunho original); T.F.S.M. – metodologia, investigação ou coleta de dado, validação; R.G. – metodologia, investigação ou coleta de dado, validação; H.M.S. – redação (revisão e edição); A.A.F.F. – redação (revisão e edição); L.G.V. – redação (revisão e edição); E.B.M. – conceitualização, redação (revisão e edição), metodologia, análise estatística, administração ou supervisão, redação (revisão e edição). Todos os autores leram e concordaram com a versão publicada do manuscrito.

Disponibilidade de dados: Os dados desta pesquisa poderão ser obtidos mediante solicitação ao autor correspondente via e-mail.

Conflito de interesses: Os autores declaram não haver conflito de interesses.