

I-201 - AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DA BORRA DE CAFÉ E DA CASCA DE CAFÉ NA REMOÇÃO DE 2,4-D EM AMOSTRAS DE ÁGUA

Edumar Ramos Cabral Coelho⁽¹⁾

Engenheira Civil. Doutora em Hidráulica e Saneamento. Professora do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo (DEA/UFES. ES, Brasil)

Larissa Lopes Roldi

Bacharel em Farmácia pela Universidade Federal do Espírito Santo (UFES). Mestre em Engenharia e Desenvolvimento Sustentável pela UFES.

Gilberto Maia de Brito

Bacharel em Química pela Universidade Federal de Viçosa (UFV). Mestre em Agroquímica pela UFV. Doutor em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal do Espírito Santo.

Endereço⁽¹⁾: Avenida Fernando Ferrari, 514 – Goiabeiras – Vitória – ES – CEP: 29075-910 – Brasil – Tel: (27) 4009-2165 – e-mail: edumar.coelho@ufes.br

RESUMO

A contaminação dos mananciais utilizados para abastecimento por compostos micro poluentes é uma dificuldade que os tratamentos de água convencionais não resolvem de maneira eficaz. O ácido 2,4-Diclorofenóxiacético (2,4-D) é um agrotóxico micro contaminante de mananciais, que possui alta toxicidade para o ecossistema aquático e para seres humanos, sendo necessária sua remoção desse ambiente. Na tentativa de se desenvolverem novos materiais para a remoção do 2,4-D por adsorção, a Borra e a Casca de café, *in natura* e carbonizadas, foram utilizadas em estudos de adsorção, por serem materiais grande disponibilidade em nosso país e que competiriam com o carvão ativado por terem um menor custo de obtenção. Este estudo avaliou as características superficiais desses materiais por análise de Área Superficial Específica (BET), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Termogravimetria (TG) e Ponto de Carga Zero (PCZ). Foram realizados estudos para se determinar o tempo de equilíbrio e a massa de adsorvente a ser utilizada, porém não foi possível determinar qualquer adsorção de 2,4-D utilizando a Borra e a Casca de café *in natura*. Assim, os estudos de adsorção variando-se a concentração inicial de 2,4-D e o pH da solução, foram conduzidos apenas para o Carvão ativado (CA), para Borra (BC) e Casca (CC) de café carbonizadas. Às isotermas, geradas a partir dos estudo de adsorção, foram aplicados os modelos de Langmuir e Freundlich, para a obtenção de parâmetros de descrição do processo de adsorção. No geral, BC apresentou maior adsorção em relação a CC, apresentando valores de $q_A \text{ MÁX}$ de 23,4 e 4,4 mg/g, respectivamente. Porém ambos tiveram desempenho inferior a CA ($q_A \text{ MÁX} = 94,0 \text{ mg/g}$). Dentre os pH's estudados, pôde-se observar que em pH's ácidos, a remoção de 2,4-D foi maior para todos os adsorventes estudados.

PALAVRAS-CHAVE: 2,4-D, borra de café, casca de café, adsorção.

INTRODUÇÃO

O Brasil é o maior consumidor de agrotóxicos do mundo e, dentre os estados brasileiros, o Espírito Santo ocupa o sétimo lugar em consumo desses produtos. (BRASIL, 2017). Dentre os agrotóxicos empregados na agricultura do país, o Ácido 2,4-Diclorofenóxiacético (2,4-D) se destaca por ser o segundo mais consumido, representando mais de 50.000 toneladas de ingrediente ativo vendido em todo o Brasil no ano de 2016.

Segundo a Organização Mundial da Saúde, existem estudos suficientes que associam a exposição ao 2,4-D a, pelo menos, dois tipos de câncer. No cenário nacional, o parâmetro a ser seguido está disposto na Portaria MS nº 2914/11, do Ministério da Saúde, sobre o padrão de potabilidade da água para consumo humano, em que o limite máximo para presença de 2,4-D, somado a 2,4,5-T, é de 30 µg/L (BRASIL, 2011). A adsorção em carvão ativado é a tecnologia mais utilizada, inclusive para a remoção de outros contaminantes químicos que oferecem risco à saúde, e também pela fácil aplicabilidade em estações de tratamento já existentes. O estudo e a aplicação de adsorventes alternativos ao carvão ativado comercial em tratamentos de águas têm se mostrado vantajosos, não só pelo ponto de vista financeiro, mas pela fácil disponibilidade desses recursos. Podem ser

aplicados em larga escala para a remoção de diferentes tipos de contaminantes, se tornando de grande importância para a escala industrial de tratamento de águas (ALI, 2012; ASIM, 2012; KHAN, 2012).

Alguns desses estudos trazem a utilização da casca e da borra de café sendo aplicadas na remoção de compostos orgânicos presentes em soluções aquosas por processo de adsorção em substituição ao carvão ativado nos tratamentos de água convencionais (SENS, 2009).

Assim, o objetivo deste estudo é avaliar Borra e Casca de café como adsorventes alternativos, oriundos de resíduos agrícolas, domésticos e industriais, quanto à capacidade de remoção de agrotóxicos de águas destinadas ao consumo humano, comparando-os ao carvão ativado utilizado no tratamento convencional.

METODOLOGIA

As matrizes de adsorção utilizadas neste estudo foram o carvão ativado BCARBON 125 – FM; a Borra de café, e a Casca de café seca (palha de café). O padrão de 2,4-D utilizado foi da marca SIGMA-ALDRICH®. A detecção do 2,4-D foi realizada por leitura de absorbância em aparelho espectrofotômetro da marca Pharmacia Biotech® Ultrospec 1000 UV/Visível, no comprimento de onda de 284 nm (KIM, KIM E CHO, 2005; VEDENYAPINA *et al.* 2017).

Essas amostras foram submetidas a secagem em estufa a 105°C por 2h. Amostras de 100 g de Borra e Casca *in natura* foram aquecidas em mufla, e para diferentes temperaturas foram aplicados diferentes tempos de carbonização. A partir desse procedimento, os demais ensaios com Borra e Casca de café carbonizadas, foram realizados com esses materiais carbonizados a 500°C por 1 hora.

CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

Foi determinada a Área superficial específica (S_{BET}) das amostras estudadas através do método desenvolvido por Brunauer, Emmet e Teller (BET), e essa análise foi realizada no aparelho Quantachrome Autosorb Automated (Quantachrome Instruments).

Para determinação do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}), foram preparadas três soluções com diferentes valores de pH (3, 6 e 11) e o ajuste para tais valores foi feito com soluções de NaOH 0,1 M e HCl 0,1 M. A cada uma das soluções foram adicionadas diferentes quantidades de matriz adsorvente (0,05%, 0,1%, 0,5%, 1%, 3%, 7% e 10%) em diferentes frascos contendo 20 mL de solução. Os frascos foram submetidos a agitação constante durante 24 h, à temperatura ambiente, para que o sistema chegasse a um valor de pH de equilíbrio. Ao final de 24 h, o pH de cada solução foi medido usando um pHmetro digital Denver Instrument® Ultra Basic e o pH_{PCZ} foi determinado pela convergência do valor do pH das curvas das massas dos adsorventes *versus* o pH (FRANCA, 2009; VALDÉS *et al.*, 2002 adaptado por OLIVEIRA, 2008).

Para reconhecimento da estrutura de superfície foram realizadas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura utilizando o Microscópio Eletrônico de Varredura SSX-550 Superscan SHIMADZU® SEDX.

A análise de Termogravimetria foi realizada em atmosfera de argônio com fluxo de 50 mL.min⁻¹ e razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹ até 800°C para o Carvão ativado, a Borra e a Casca de café *in natura*, e para a Borra e a Casca de café carbonizadas. Foram também realizados testes em atmosfera oxidante com fluxo de 50 mL.min⁻¹ e razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹ até 800°C, apenas para Borra e Casca de café *in natura*. Curvas de TG foram geradas para cada matriz analisada.

ESTUDOS DE ADSORÇÃO

Testes preliminares para determinar o tempo de equilíbrio e a influência da variação da massa de adsorvente foram realizados. A Tabela 1 traz as condições estudadas para o carvão ativado comercial, a borra e a casca de café *in natura* e a borra e a casca de café carbonizadas.

Estudos de adsorção (Isotermas): Todos os ensaios de adsorção foram feitos em batelada, em mesa agitadora tipo *shaker* a 100 rpm de agitação e temperatura constante de 25°C (AL-ZABEN, 2013. FRANCA, 2009). Os experimentos foram realizados em triplicata para Carvão ativado, Borra e Casca de café carbonizadas, separadamente, em solução de 2,4-D. Foi realizado um teste “branco” correspondente em cada etapa das análises. Os valores obtidos a partir dos estudos de adsorção foram utilizados para a construção das isotermas de Langmuir e Freundlich, para análise do comportamento desses sistemas em equilíbrio.

Tabela 1: Testes preliminares realizados para o Carvão ativado comercial, a Borra e a Casca de café in natura e a Borra e a Casca de café carbonizadas.

	Condições	Massa de adsorvente	Concentração 2,4-D	pH	Tempo
Carvão ativado	Variação de tempo	10 mg	100 mg/L	7	4h, 28h, 48h e 72h
Borra e Casca de café <i>in natura</i>	Variação de tempo	10 mg	100 mg/L	7	4h, 28h, 48h e 72h
	Variação de tempo e massa de adsorvente	100 mg	100 mg/L	7	15', 30', 1h, 1h30, 2h, 3h e 4h
Borra e Casca de café carbonizadas	Variáveis fixas	100 mg	100 mg/L	7	4 h
	Maceradas ou não	100 mg	100 mg/L	7	4 h
	Variação da massa	250 e 500 mg	100 mg/L	7	4 h
	Tempo de equilíbrio	100 mg	100 mg/L	7	2 h, 4 h, 6 h e 8 h

Tabela 2: Condições estabelecidas para os estudos de adsorção realizados para o Carvão ativado comercial e para Borra e Casca de café carbonizadas.

	Borra e Casca de café carbonizadas a 500°C/1 h e Carvão ativado comercial
Massa adsorvente	100 mg
Concentração 2,4-D	25, 50, 100, 200 e 400 mg/L
pH	7
Tempo	4 h
Repetições	Trip + Br
λ leitura	284 nm

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 3 traz os resultados obtidos para as análises de Ponto de Carga Zero e Área Superficial Específica, para todas as matrizes de adsorção estudadas.

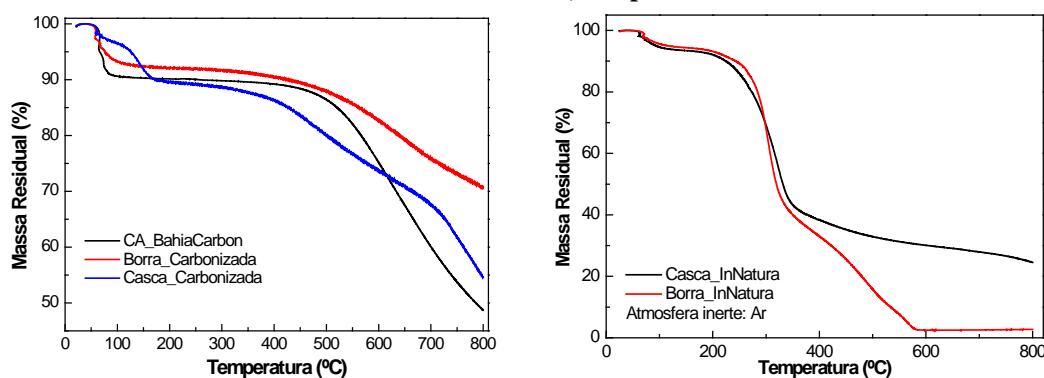
Tabela 3: Resultados de PCZ e Área Superficial Específica das matrizes estudadas.

	Borra de café in natura	Casca de café in natura	Borra de café carbonizada	Casca de café carbonizada	Carvão ativado
S_{BET}	-	-	273,6 m ² /g	1,55 m ² /g	573,02 m ² /g
PCZ	5,86	6,02	8,75	9,86	8,73

A Borra e a Casca de café apresentaram valores de área superficial específica inferiores ao carvão ativado comercial, o que era esperado, considerando que foram carbonizadas, mas não passaram por etapa de ativação. Esses valores estão diretamente relacionados à estrutura porosa dos materiais analisados e, portanto, ao seu potencial de adsorção. Tanto para a borra quanto para a casca de café *in natura*, podemos observar um valor de pH_{PCZ} próximo de 6,0. Esse valor é característico de superfícies em que predominam grupos funcionais ácidos. Após o processo de carbonização, pode-se observar uma mudança na característica ácido-básica da borra e da casca de café, pelo aumento dos valores de pH_{PCZ} , para 8,7 e 9,8, respectivamente. Esse aumento de pH_{PCZ} pode ser justificado pela oxidação dos grupamentos de superfície e pela formação e contaminação com cinzas, que possuem caráter básico, no processo de carbonização. (SOARES *et al.*, 2006; ALVES, 2012; RONIX *et al.*, 2017)

Os Gráficos 1 e 2 trazem os termogramas comparados, gerados para cada matriz estudada.

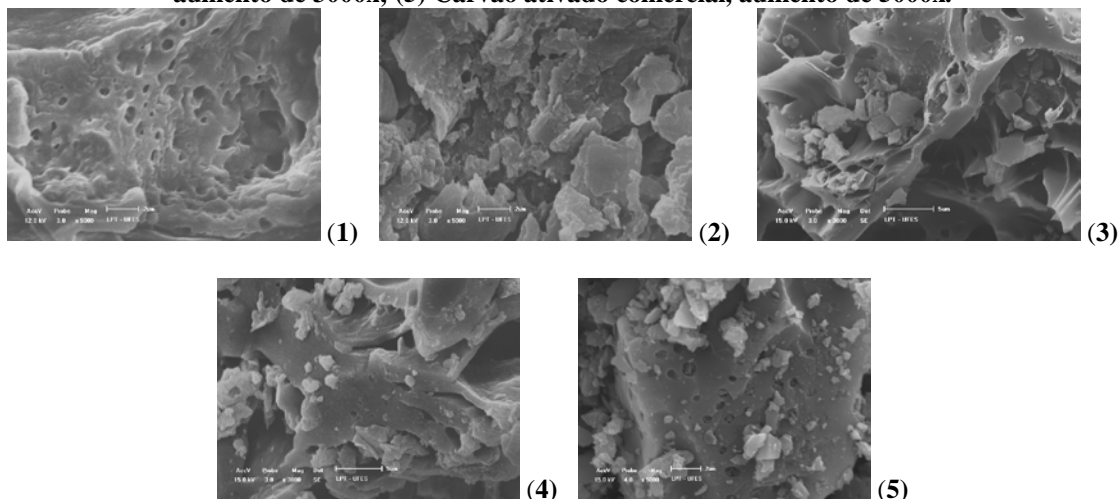
Gráfico 1: Termograma do Carvão ativado comercial, Borra de café e Casca de café carbonizadas, em atmosfera inerte, comparados. Gráfico 2: Termograma da Casca de café e da Borra de café *in natura*, em atmosfera inerte, comparadas.



Os termogramas gerados para as matrizes estudadas apontam o perfil de decomposição da matéria orgânica após o processo de carbonização.

Observa-se nos Gráficos 1 e 2 uma pequena perda de massa, até aproximadamente 120°C, referente à umidade presente na amostra. No Gráfico 2, contudo, a maior perda de massa, cerca de 50%, ocorreu entre 150 e 350°C. Nessa faixa de temperatura, tipicamente ocorre a decomposição de celulose e hemicelulose. (PALA *et al.*, 2014; GAO *et al.*, 2013). Por volta de 800°C, ao final da análise, o residual de amostra foi equivalente a cerca de 20% de massa, resultado este, já previsto na literatura. (NABAIS *et al.*, 2008). A Borra de café *in natura* se diferencia da Casca de café *in natura*, principalmente, por um decaimento de massa que vai de 350 até aproximadamente 600°C, referente à decomposição da lignina. Pelo Gráfico 1, pode-se observar uma estabilidade maior das amostras em altas temperaturas pois já passaram por processo de carbonização, em que grande parte da matéria orgânica já foi decomposta.

Figuras 1, 2, 3, 4 e 5: (1) Borra de café in natura, aumento de 5000x; (2) Casca de café in natura, aumento de 5000x; (3) Borra de café carbonizada, aumento de 3000x; (4) Casca de café carbonizada, aumento de 3000x; (5) Carvão ativado comercial, aumento de 5000x.



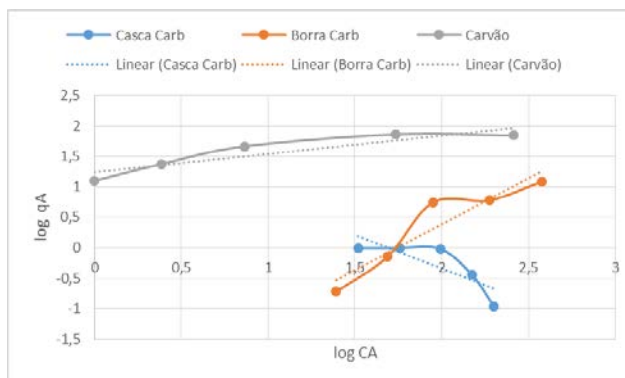
Nos aumentos de 3000x e 5000x é possível observar com clareza as estruturas ricas em irregularidades e cavidades. A decomposição da matéria orgânica, através do processo de carbonização, leva a uma morfologia menos densa e a uma redução no tamanho das partículas. Essas diferenças estruturais na superfície dos adsorventes também podem ser responsáveis por diferentes taxas de adsorção em relação às mesmas substâncias adsorvidas (PLAZA, 2012).

A Tabela 4 traz valores importantes, de porcentagem de remoção, $q_{A, MÁX}$ e R^2 , obtidos através das isotermas geradas a partir dos ensaios de adsorção para o Carvão ativado comercial, a Borra de café e a Casca de café carbonizadas.

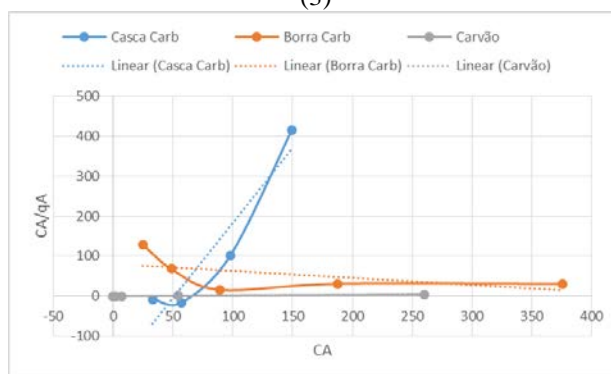
Tabela 4: Porcentagens de remoção de 2,4-D para valores crescentes de concentração estudados (25, 50, 100, 200 e 400 mg/L); $q_{A, MÁX}$ de Langmuir e Freundlich para 100 mg de Carvão ativado comercial, Borra e Casca de café carbonizadas; e valores de R^2 de Langmuir e Freundlich.

Matriz	pH 7		
	Carvão	Borra de café	Casca de café
Remoção %	100	1,52	0
	95,1	2,85	0
	92,7	11,12	1,92
	72,9	6,05	0,48
	35	6,07	0,11
$q_{A, MÁX}$ (mg/g)	94	18	1,5
R^2 Langmuir	0,9993	0,3109	0,7711
R^2 Freundlich	0,8324	0,8866	0,6766

Gráficos 3 e 4: Isotermas de Freundlich e Langmuir, respectivamente, para Carvão ativado, Borra e Casca de café carbonizadas.



(3)



(4)

Observando-se os valores de R^2 referentes à Borra de café, nota-se que o modelo de Freundlich foi mais eficaz em descrever o sistema de adsorção Borra/2,4-D. Já no caso da Casca de café, os valores de R^2 obtidos, indicam que o modelo que melhor descreve o sistema de equilíbrio Casca/2,4-D é o de Langmuir. Os valores de $q_{A, \text{MÁX}}$ e de porcentagem de remoção de 2,4-D seguem a ordem Carvão > Borra > Casca, respectivamente. Observa-se que a discrepância desses valores entre as matrizes se reflete experimentalmente, como esperado, já que a área superficial das matrizes também segue a ordem Carvão > Borra > Casca.

CONCLUSÕES

De modo geral, pode-se concluir que a Borra e a Casca de café *in natura* não são comparáveis ao Carvão ativado na eficácia para remoção do 2,4-D em meios aquosos. Já a Borra e a Casca de café carbonizadas possuem potencial para remoção de 2,4-D, porém com desempenho muito inferior ao do Carvão ativado, que representou o tratamento que é geralmente utilizado para a remoção de micro contaminantes da água.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALI, Imran; ASIM, Mohd.; KHAN, Tabrez A.. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. **Journal Of Environmental Management**, [s.l.], v. 113, p.170-183, dez. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.08.028>.
2. AL-ZABEN, M.i.; MEKHAMER, W.k.. Removal of 4-chloro-2-methyl phenoxy acetic acid pesticide using coffee wastes from aqueous solution. **Arabian Journal Of Chemistry**, [s.l.], p.1-7, maio 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.05.003>.
3. BRASIL. PORTAL DA SAÚDE - MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Agrotóxicos**. 2017.
4. BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria MS nº 2914, de 12/12/2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. 2011.

5. FRANCA, Adriana S.; OLIVEIRA, Leandro S.; FERREIRA, Mauro E. Kinetics and equilibrium studies of methylene blue adsorption by spent coffee grounds. **Desalination**, [s.l.], v. 249, n. 1, p.267-272, nov. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2008.11.017>.
6. GAO, Ying et al. Effect of residence time on chemical and structural properties of hydrochar obtained by hydrothermal carbonization of water hyacinth. **Energy**, [s.l.], v. 58, p.376-383, set. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2013.06.023>.
7. KIM, T. Y.; KIM, S. J.; CHO, S. Y. Adsorption and separation characteristics of herbicides onto activated carbon. **Adsorption**, v. 11, p. 217-221, 2005.
8. NABAIS, João M. Valente et al. Production of activated carbons from coffee endocarp by CO₂ and steam activation. **Fuel Processing Technology**, [s.l.], v. 89, n. 3, p.262-268, mar. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.11.030>.
9. OLIVEIRA, Leandro S. et al. Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 155, n. 3, p.507-512, jul. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.11.093>.
10. PALA, Mehmet et al. Hydrothermal carbonization and torrefaction of grape pomace: A comparative evaluation. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 161, p.255-262, jun. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.03.052>.
11. PLAZA, M.g. et al. Valorisation of spent coffee grounds as CO₂ adsorbents for postcombustion capture applications. **Applied Energy**, [s.l.], v. 99, p.272-279, nov. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.05.028>.
12. SENS, M. L. et al. Remoção e Transformação de Agrotóxicos. In: PÁDUA, Valter Lúcio de et al. **PROSAB 5: Remoção de microrganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano**. Rio de Janeiro: Abes, 2009. p. 196-209.
13. VEDENYAPINA, M. D. et al. Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on activated carbon. **Solid Fuel Chemistry**, [s.l.], v. 51, n. 2, p.115-121, mar. 2017. Allerton Press. <http://dx.doi.org/10.3103/s0361521917020100>.
14. VALDÉS, H. et al. Effect of Ozone Treatment on Surface Properties of Activated Carbon. **Langmuir**, [s.l.], v. 18, n. 6, p.2111-2116, mar. 2002. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/la010920a>.