

**BIOCARVÕES DE RESÍDUOS DE CAFÉ: INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE PIRÓLISE SOBRE A REMOÇÃO DE 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO (4-CPA) DE MEIO AQUOSO**

**Mylene L. Barbosa (PG)¹, Jairo Tronto2 (PQ), Franklin J. Castro2 (PG), Guilherme M. D. Ferreira (PQ)¹\***

¹Grupo MatIS, Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras.

2Universidade Federal de Viçosa, Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas, Rio Pananaíba-MG, Brazil.

\*guilherme.ferreira@ufla.br

A crescente preocupação ambiental com resíduos de pesticidas impulsiona a busca por soluções para remoção de resíduos desses contaminantes de meios aquosos. Nesse cenário, o desenvolvimento de processos inovadores e sustentáveis para remediação de meios contaminados com pesticidas é mandatório, e os resíduos da cultura do café emergem como alternativa promissora para produção de novos adsorventes. Neste estudo, foram produzidos biocarvões obtidos da casca melosa e da palha de café em diferentes temperaturas de pirólise, avaliando sua eficácia na remoção de 4-CPA, usado como molécula modelo, de meios aquoso. Os resultados mostraram que o biocarvão obtido da palha pirolisada a 900 °C demonstrou o melhor desempenho, alcançando uma remoção próxima a 40%. Além disso, esse valor foi cerca de 2 vezes maior do que aquele obtido para o biocarvão obtido da casca melosa, indicando papel importante da composição do resíduo sobre as propriedades adsortivas do biocarvão. Nesse cenário, a palha de café pirolisada em elevadas temperaturas revelou-se um precursor potencial para a produção de adsorventes de alta performance para remoção de herbicidas da classe dos fenoxiacéticos.

**RESUMO**

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

*Palavras-chave: Subproduto agrícola, valorização de resíduos, casca melosa, palha, pirólise, adsorção.*

*\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_*



**Introdução**



Pesticidas são importantes para a agricultura, mas seu uso inadequado gera um grave problema ambiental: a persistência de resíduos em águas, com consequências a longo prazo (1). Um exemplo é o 4-CPA (ácido 4-clorofenoxiacético), um herbicida fenoxiacético e regulador de crescimento vegetal. Apesar de seu uso agrícola extenso no passado devido à eficácia e baixo custo, sua alta persistência contamina solo e água por longos períodos (2). Além disso, o 4-CPA é tóxico a diversos organismos, com estudos demonstrando seu potencial de danos à saúde humana (3).

Apesar da escassez de estudos específicos sobre a ocorrência do 4-CPA em águas, seus efeitos adversos e a semelhança estrutural com outros herbicidas amplamente utilizados reforçam a urgência global por metodologias eficazes de sua remoção (4). Nesse contexto, tratamentos físico-químicos, como adsorção, destacam-se pela rapidez, baixo custo e alta eficiência de remoção desses contaminantes de meios aquosos (5). Diante disso, o uso de biocarvões como adsorventes tem demonstrado potencial para remover herbicidas de meios contaminados, estabelecendo-se como uma tecnologia eficiente e sustentável para o tratamento de água e remediação ambiental.

Dentre as matérias-primas usadas na produção de biocarvões, os resíduos de café são estratégicos (6), dados os grandes volumes de resíduos gerados na produção dessa cultura (7). Considerando que a eficiência de adsorção dos biocarvões é diretamente influenciada pela temperatura de pirólise e pela matéria-prima (5), a produção de biocarvões a partir de resíduos distintos, como a casca melosa e a palha do café, em diferentes temperaturas de pirólise, pode contribuir para melhor valorização dos resíduos do café em distintas aplicações. Nesse sentido, esse trabalho avaliou o efeito da temperatura de tratamento térmico da casca melosa e da palha de café para adsorção de 4-CPA de meio aquoso.

**Experimental**

*Preparo dos Biocarvões*

Para a síntese dos materiais, as biomassas de palha (BP) e casca melosa (BC) foram secas em estufa (180°C/24h) e moídas em peneira de malha 70 mesh. Os biocarvões foram produzidos em forno mufla (EDGCON 1P) com fluxo de N2 (99,99%), sendo as condições para cada biomassa conforme descrito na Tabela 1. Após atingir a temperatura final de pirólise, o aquecimento foi mantido por 4 h, e então o sistema foi resfriado sob a mesma atmosfera até temperatura ambiente. Os materiais obtidos a 200 e 900°C foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

**Tabela 1**. Dados do processo de pirólise para obtenção dos biocarvões de casca melosa e palha de café.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Temperatura de pirólise / °C** | **Biocarvão obtido da casca melosa** | **Biocarvão obtido da palha** | **Tempo de aquecimento / min** |
| 200 | BC200C | BC200P | 05 |
| 600 | BC600C | BC600P | 27 |
| 900 | BC900C | BC900P | 64 |

*Estudos de adsorção*

Para os ensaios de adsorção, cerca de 0,02 g de biocarvão (ou biomassa) e 20 mL de uma solução de 4-CPA 20 mg/L foram misturados em *vials* de 40 mL. As amostras foram agitadas (Incubadora Shaker NT 715, 25 °C, 120 rpm) por 24 h e centrifugadas (4000 rpm, 10 min), para posterior separação do sobrenadante. Amostras de branco na ausência do herbicida também foram preparadas. A concentração do herbicida após o tempo de contato foi determinada por espectrofotometria UV-Vis (), e a remoção percentual de 4-CPA foi calculada.

**Resultados e Discussão**

A Figura 1 apresenta os espectros de FTIR obtidos. Observa-se que o BC200 e BP200 apresentam bandas predominantes de O-H (~3400 cm⁻¹), C-H alifático (~2900 cm⁻¹), C=O (~1700 cm⁻¹) e C-O (~1050 cm⁻¹), indicando que esses materiais retêm uma quantidade significativa de grupos oxigenados e estruturas alifáticas. Já em temperatura mais elevada (900°C), ocorre uma redução drástica ou desaparecimento das bandas de O-H, C-H alifático e C-O, e uma banda mais relevante em torno de ~1600 cm⁻¹ (C=C aromático e/ou C=O conjugado).

Gráfico, Histograma

O conteúdo gerado por IA pode estar incorreto.

**Figura 1**. Espectros de FTIR dos biocarvões obtidos em 200 e 900 °C.

As diferenças dos espectros do BC200 e do BP200 sugerem que a casca pode reter mais umidade ou componentes lignocelulósicos, enquanto em temperaturas mais elevadas ocorre uma intensa desidratação e volatilização, resultando em uma estrutura mais carbonizada, aromática e condensada, com menor presença de grupos funcionais oxigenados.

A Figura 2 apresenta os dados de porcentagem de remoção de 4-CPA pelos diferentes biocarvões produzidos e as biomassas precursoras.

Gráfico, Gráfico de barras, Gráfico de cascata

O conteúdo gerado por IA pode estar incorreto.

**Figura 2**. Eficiência de remoção do herbicida 4-CPA.

As biomassas *in natura* apresentaram uma capacidade de remoção bastante limitada, sendo levemente maior para a palha do café. Com o tratamento térmico em 200°C, o biocarvão de palha a 200°C (BP200, com ~0,8% de remoção) e o de casca a 200°C (BC200, com ~1,1% de remoção) demonstraram capacidades de remoção inferiores às de suas respectivas biomassas brutas. Entretando, observa-se uma tendência clara e significativa de aumento da porcentagem de remoção do 4-CPA pelo biocarvão à medida que a temperatura de pirólise aumentou, tanto para os biocarvões derivados da casca quanto da palha do café. A perda de grupos funcionais oxigenados em elevada temperatura de pirólise favoreceu a adsorção,

Desenho de um círculo

O conteúdo gerado por IA pode estar incorreto.

com o biocarvão de palha pirolisado a 900°C (BP900) apresentando 39,2% de remoção e consolidando-se como o material de melhor desempenho. Ao comparar os dois tipos de resíduos, os biocarvões derivados da palha de café consistentemente superaram os da casca melosa em todas as temperaturas de pirólise testadas, com a diferença mais acentuada observada em 900°C. Isso pode ser explicado pelas distintas composições químicas (lignina, celulose, minerais) e estruturas físicas das biomassas brutas (8), que deram origem a biocarvões com estaruturas e propriedades distintas. Essas difrenças podem influenciar diretamente a área superficial, porosidade e química da superfície do biocarvão final, impactando sua capacidade de adsorção, que precisar ser melhor investigadas. A BP, por suas características intrínsecas, forma um biocarvão com propriedades mais otimizadas para a remoção do 4-CPA em alta temperatura, revelando-se um precursor mais eficaz que a BC para a produção de adsorventes de alta performance nesse contexto.

**Conclusões**



O biocarvão obtido a partir da palha do café a 900 °C apresentou o melhor desempenho, com remoção de 4-CPA próxima a 40%, seguido pelo biocarvão de casca melosa do café pirolisado na mesma temperatura (cerca de 19% de remoção). A diferença de desempenho entre os biocarvões de casca melosa e de palha de café mostra a necessidade de separação dos resíduos do café a fim de promover a melhor valorização deles.

**Agradecimentos**

Os autores agradecem ao CNPq, Fapemig e Capes pelo financiamento do projeto (RED-00056-23).



**Referências**

1. Dutra, L. S.; Ferreira, A. P.; Horta, M.A. P.; Palhares, P.R. Use of pesticides and cancer mortality in monoculture regions. Original Article - Saúde debate 44 (127), 2020.
2. Castro, F.A.; Campos, I.S. Controle de plantas daninhas na cultura da seringueira em condições de seringal em formação. EMBRAPA Informação Tecnológica - fitotecnia. v.16, n.1, 45-54 ISSN 1678-392, 1981.
3. Catagol, B. K.; Ozden, S.; Alpertunga, B. Efeitos do triclorfon no malondialdeído e no sistema antioxidante em eritrócitos humanos. Toxicologia in Vitro 21:8, páginas 1538-1544, 2013.
4. Dong, X.; Chu, Y.; Tong, Z.; Sun, M.; Meng, D.; Yi, X.; Gao, T.; Wang, M.; Duan, J. Mechanisms of adsorption and functionalization of biochar for pesticides: A review, Ecotoxicology and Environmental Safety, Volume 272, 116019, ISSN 0147-6513 (2024) https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2024.116019.
5. Lintong H.; Dehan W.; Tianlang Z.; Yongzhen L.; Sicheng L.; Pyrolysis recycling of pig manure biochar adsorption material for decreasing ammonia nitrogen in biogas slurry, Science of The Total Environment, Volume 881, 2023, 163315, ISSN 0048-9697, https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.163315.
6. ALMEIDA, C. V. Estudo da Adsorção de Corante Ácido Sobre a Borra de Café Tratada com Hidróxido de Sódio. XXII Seminário de Iniciação Científica – n° 22 (2019). DOI: 10.13102/semic.v0i22.4000.
7. Grillo, J. V.; Beutel, A. C. L.; Melo, W. L.; Fernandes, G. S.; Araujo, S. S. Coffee waste as an eco-friendly and low-cost alternative for biochar production impacts on sandy soil chemical attributes and microbial gene abundance. Bragantia, Campinas, v. 80, e2921, 2021. DOI: https://doi.org/10.1590/1678-4499.20200292.
8. Gómez A. D. L.; Rodríguez M. J. P.; Astudillo M. M. X.; Maldonado A. R. I.; Esteban M. J. A. Remoção de Zn(II) em Águas Residuais Sintéticas Utilizando Resíduos Agrícolas. Metais 2020, 10, 1465. https://doi.org/10.3390/met10111465