

USO DO BIOCARVÃO DE BAGAÇO DE CANA NA REMOÇÃO DE METAIS PESADOS DE ÁGUA SOB DIFERENTES CONDIÇÕES DE pH's

Paula Regina Coeli BARBOSA¹, Ricardo Perobelli BORBA¹, Wanilson Luiz SILVA¹, Aline Renee COSCIONE², Otávio de Antônio CAMARGO².

RESUMO: Este trabalho avaliou a eficiência do biocarvão de cana de açúcar (BC) como material reativo, produzido pelo processo de pirólise rápida a 500° C. Para isso foi feito um estudo de adsorção competitiva com soluções polimetálicas (Cd, Cu, Cr, Ni, Pb e Zn), num intervalo de concentrações de de 0.1 a 0.5mmolL⁻¹ em pHs 4, 5, 6, 7 e 8. Análises de carbono orgânico total identificaram a retenção de 52% de carbono no processo de pirólise a 500°C. A baixa área superficial do BC, 1,58 m²g⁻¹, não interferiu na eficiência do biocarvão. O BC tem grande potencial como material adsorvente em uma barreira reativa permeável, em função dos grupos funcionais presentes, retendo boa parte dos metais, principalmente o Pb e Cu em todos os pH's. Sendo assim o subproduto da usina de cana, através do processo de pirólise, pode ser um material reativo ambientalmente e economicamente viável para uso em barreiras reativas permeáveis na remediação de água subterrânea contaminada.

Palavras-chave: metais pesados, adsorção, remediação, biocarvão, água subterrânea.

THE USE OF BIOCHAR FROM BAGASSE CANE IN REMOVAL OF HEAVY METALS FROM WATER UNDER DIFFERENT pH's CONDITIONS

ABSTRACT: This study evaluated the effectiveness of biochar from sugar cane (BC), produced by the fast pyrolysis process at 500 ° C, as a reactive material. It was done a study of competitive adsorption with polymetallic solutions (Cd, Cu, Cr, Ni, Pb and Zn) in a concentration range of 0.1 to 0.5mmolL⁻¹ and pH's 4, 5, 6, 7 and 8. Total organic carbon analysis identified 52% retention of carbon in the pyrolysis process. The low surface area of BC, 1.58 m² g⁻¹, did not affect the efficiency of biochar. The BC has great potential as an adsorbent material in a permeable reactive barrier in function of the functional groups present, retaining majority of the metals, mainly Pb and Cu, at all pH's. Thus, the byproduct of the sugar mill, through the process of pyrolysis, can be a reactive material environmentally and economically feasible for use in permeable reactive barriers in the remediation of contaminated groundwater.

Keywords – heavy metal, adsorption, remediation, biochar, groundwater.

¹ Instituto de Geociências, Departamento de Geologia e Recursos Naturais – DGRN, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP paula.barbosa@unicamp.br / borba@ige.unicamp.br / wanilson@ige.unicamp.br

² Instituto Agrônomo, Centro de Solos e Recursos Ambientais aline@iac.sp.gov.br / ocamargo@iac.sp.gov.br

1 INTRODUÇÃO

O Biocarvão tem sido utilizado com sucesso para imobilização de poluentes orgânicos e inorgânicos em solos poluídos [1, 2, 3]. Em soluções aquosas a capacidade de remediação do biocarvão, tem sido avaliada através de testes de lixiviação ou sorções em laboratório [3, 4, 5, 6,]

O objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência do biocarvão, de bagaço de cana de açúcar, na remoção de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb Zn de soluções aquosas, por meio de experimento de adsorção sob diferentes condições de pH.

2 PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Produção do biocarvão de bagaço de cana (BC)

O BC foi produzido à partir de bagaço de cana. Inicialmente o material foi seco, triturado e em seguida houve sua carbonização a 500°C e pressão de 250 mmH₂O.

2.2 Caracterização dos materiais

Os teores de cinzas, voláteis e C do BC foram obtidas por meio da análise imediata (ASTM D-5373). Análise de Carbono total no material foi feita pela análise no TOC-Analyser. Os principais grupos funcionais foram identificados através da Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, FTIR. A área superficial específica foi determinada pelo método BET. As soluções dos experimentos de adsorção tiveram suas composições químicas determinadas pelo ICP-OES.

2.3 Experimentos de adsorção

Os experimentos de adsorção foram conduzidos com amostra em duplicata. Para sua realização utilizaram-se soluções polimetálicas de Cd, Cu, Cr, Ni, Pb e Zn preparadas em laboratório nas concentrações 0,0; 0,1; 0,25, 0,5, mmol L⁻¹ de cada metal em pH's 4, 5, 6, 7 e 8. Em tubos de centrifuga foram colocados 1g de BC e 40 mL de solução polimetálica nas diferentes concentrações e em diferentes pH's. Após a agitação por 24h as amostras foram centrifugadas, filtradas e preservadas com HNO₃, para posterior identificação das concentrações dos metais.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Propriedades do Biocarvão

A análise TOC demonstrou que a pirólise de 500° C gerou um biocarvão dentro do valor esperado para retenção de C (50% em massa).

O BC possui área superficial específica (ASE) de $1,98 + 0,08 \text{ mg g}^{-2}$, inferior aos valores de biocarvões encontrados na literatura [6,7].

No espectro do BC (Fig. 1), obtido pelo FTIR, foi possível identificar que os principais grupos funcionais presentes são os grupos fenólico e carboxílico, dando ao BC caráter ácido devido a doação de H do seu grupo OH [8].

3.2 Experimento de adsorção

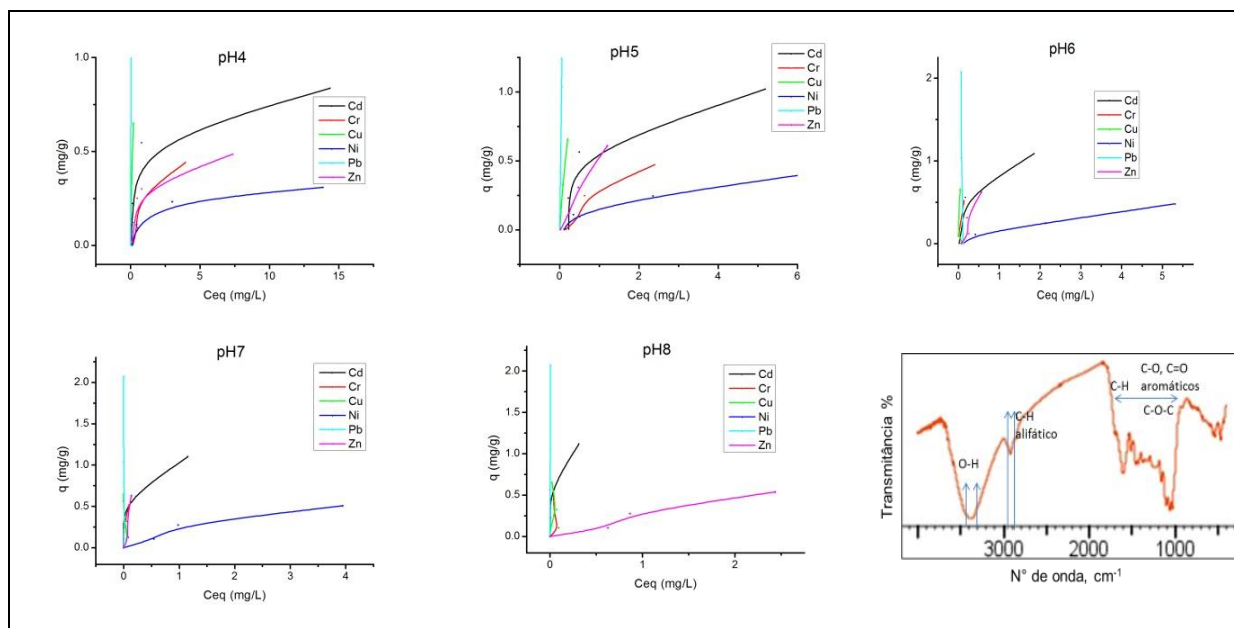
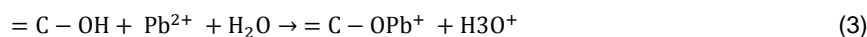
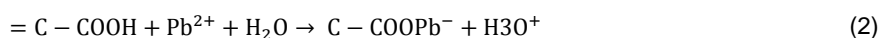
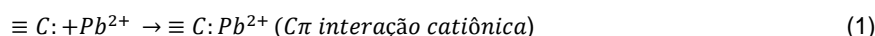


Figura 2: Isoterma de adsorção de metais em pH 4, 5, 6,7 e 8 q (concentração do íon adsorvido / massa do adsorvente) com Ceq (concentração de equilíbrio na solução após 24 h) e Espectro de infra vermelho com transformada de Fourier do BC.

Observa-se na figura 2 uma grande eficiência na adsorção do Pb, seguido do Cu tanto em meio ácido como em meio alcalino corroborando com Merkel & Friedrich [9], que apresentaram a seguinte ordem de afinidade dos elementos em relação a força de ligação relativa com a matéria orgânica. $Pb > Cu > Ni > Cd > Zn$. No entanto em meio competitivo, o BC apresentou a seguinte sequencia de afinidades $Pb > Cu > Cr > Cd > Zn > Ni$, onde o Níquel passa ser o elemento de menor adsorção.

O mecanismo que favoreceu a adsorção do Pb pelo BC segundo Cao [10], está relacionado com sua ligação com o C, após liberação do H, e pode ser descrita esquematicamente pela equação 1, 2 e 3



Outros trabalhos [11,12] citam mecanismo semelhante para retenção do Cu.

A elevação do pH pode favorecer a desprotonação dos grupos funcionais do BC, o que aumentou sua capacidade de adsorção de cátions, como consequência, os metais que apresentaram menor afinidade pelo BC com exceção do Zn foram mais adsorvidos nos pH's mais elevados. A adsorção pelo mecanismo de precipitação também não é desprezada.

4 CONCLUSÃO

O Biocarvão do bagaço de cana de açúcar, tem grande potencial como material reativo em uma barreira reativa permeável, que mesmo com baixa área superficial foi favorecido pela composição química de sua superfície, retendo principalmente o chumbo, cobre e cromo em ambiente competitivo.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1_ MAO, J.D.; JOHNSON, R.L.; LEHMANN, J.; OLK, D. C., NEVES, E.G.; Thompson, M. L.; SCHIMIDT-RHOR, K. (2012) Abundant and Stable Char Residues in Soils: Implications for Soil Fertility and Carbon Sequestration. *Environ. Sci. Technol.* 46, 9571–9576
- 2_ KUMAR, S; LOGANATHAN, V.A.; PTA,R.B.; BARNETT; M.O. (2011) An Assessment of U(VI) removal from groundwater using biochar produced from hydrothermal carbonization. *Journal of Environmental Management* 92, 2504-2512.
- 3_ BEESLEY, L., DICKINSON, N. (2011). Carbon and trace element fluxes in the pore water of an urban soil following greenwaste compost, woody and biochar amendments, inoculated with the earthworm *Lumbricus terrestris*. *Soil Biology and Biochemistry* 43, 188-196
- 4_ BERNARDOA, M.; LAPAA, N.; GOLÇALVES, M.; PINTOB, F.; FONSECAC, I.; LOPES, H.; (2012) Physico-chemical properties of chars obtained in the co-pyrolysis of waste mixtures. *Journal of Hazardous Materials*
- 5_ MOHAN,D.; RAJPUTA, S.; SINGHA, V., K.; STEELEB, P., H.; PITTMAN, C., U.; (2011) Modeling and evaluation of chromium remediation from water using low cost bio-char, a green adsorbent. *Journal of Hazardous Materials* 111, 319-333.
- 6_ HARVEY, O. R.; HERBERT, B. E.; RHUE, R. D.; KUO, L.; INYANG, M.; GAO, B.; DING, W.; (2011) Metal Interactions at the Biochar-Water Interface: Energetics and Structure-Sorption Relationships Elucidated by Flow. *Environ. Sci. Technol.*, 45, 5550–5556
- 7_ INYANG, M.; GAO, B.; DING, W.; PULLAMMANAPPALLIL, P.; ZIMMERMAN, A.R. & CAO, X.; (2011). Enhanced Lead Sorption by Biochar Derived from Anaerobically Digested Sugarcane Bagasse, *Separation Science and Technology*, 46:12, 1950-1956
- 8_ NI, J.; PIGNATELLO, J.J.; XING, B.; (2011) Adsorption of Aromatic Carboxylate Ions to Black Carbon Is Accompanied by Proton Exchange with Water. *Environ. Sci. Technol.* 45, 9240–9248
- 9_ MERKEL, B. J.; PLANER-FRIEDRICH, B.; (2012) Geoquímica das águas subterrâneas, um guia prático de modelagem de sistemas aquáticos naturais e contaminados. cap1, p 37,38.
- 10_ CAO, X.; MA, L.; GAO, B.; HARRIS, W. (2009) Dairy-Manure Derived Biochar Effectively Sorbs Lead and Atrazine. *Environ. Sci. Technol.*, 43, 3285–3291
- 11_ CHEN ,C. S.; LAI, T. Y.; LEE, J. F.; KAO, H. M.; (2013) Formation of Cu Nanoparticles in SBA-15 Functionalized with Carboxylic Acid Groups and Their Application in the Water–Gas Shift Reaction. *ACS Catalysis* 3, 667–677
- 12_ CHEN, J.; ZHU, D.; SUN, C.; (2007) Effect of Metals on the sorption of hydrophobic organic compounds to wood charcoal. *Environ. Sci. Technol*, 41, 2536-2541