

## **INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE PIRÓLISE NAS PROPRIEDADES DE RETENÇÃO DE BIOCARVÃO DE RESÍDUOS DE CANA DE AÇÚCAR**

TIAGO P. **MARCIANO**<sup>1</sup>; OTÁVIO A. **CAMARGO**<sup>2</sup>; LEÔNIDAS C.A. **MELO**<sup>3</sup>; FÁBIO  
**RABELO**<sup>4</sup>  
**Nº 12151**

### **RESUMO**

O objetivo com este trabalho foi avaliar o efeito da temperatura de pirólise da biomassa nas propriedades e capacidade de retenção de metais do biocarvão (BC), produzido a partir de palha de cana de açúcar. O material seco em estufa foi moído e pirolizado em reator apropriado a 400° C; 500° C; 600° C e 700° C para produzir o BC. O BC foi caracterizado quanto ao rendimento; teor de cinzas; umidade; pH;  $pH_{pcz}$ ; composição elementar; teores de nutrientes; CTC e condutividade elétrica. Os grupos funcionais foram detectados por FTIR. O BC foi misturado a um Latossolo Vermelho distrófico – LVd e a um Neossolo Quartzarênico - RQ na proporção de 10% (m/m) e foi colocado para reagir com uma solução (1:10, p/v) contendo 2 mmol L<sup>-1</sup> de Zn ou Cd por 6; 12; 24; 48 e 96 h, para verificar a capacidade de retenção e a cinética da reação de adsorção. O aumento da temperatura de pirólise diminuiu o rendimento do BC, porém aumentou o pH, CE, teor de cinzas e de C. Por outro lado, houve redução nos teores de H e O, consequentemente redução da razão O/C e H/C. As análises em FTIR não detectaram mudanças qualitativas significativas nos grupos funcionais do BC em função da temperatura. O aumento da temperatura de pirólise aumenta a capacidade do BC de palha de cana de açúcar de adsorver Cd e Zn. O tempo de 24 h é suficiente para estabilizar a reação de adsorção de Cd e Zn em solos tratados com BC. O efeito do BC na adsorção de Cd e Zn, como esperado, é muito mais pronunciado em solo arenoso com baixa capacidade natural de reter metais poluentes do que em solo argiloso.

<sup>1</sup> Bolsista CNPq: Graduação em Química, UNICAMP, Campinas-SP, tiagopasc@hotmail.com.

<sup>2</sup> Orientador: Pesquisadora, IAC, Campinas-SP.

<sup>3</sup> Colaborador: Pós-Doutorando, IAC, Campinas-SP.

<sup>4</sup> Colaborador: Graduação em Química, UNICAMP, Campinas-SP

## ABSTRACT

We aimed to evaluate the effect of pyrolysis temperature of biomass on properties and metal retention capacity of biochar (BC) produced from sugar cane straw. The oven-dried (60° C) material was crushed and burned in a reactor at 400° C, 500° C, 600° C and 700° C to produce the BC. The BC was characterized for yield, ash content, moisture, pH, pH<sub>pcz</sub>, elemental composition, nutrient content, CEC, electrical conductivity and functional groups by using FTIR. BC was mixed with an Oxisol and an Entisol at 10% (w/w) and it was reacted with a solution (1:10, w/v), containing 2 mmol L<sup>-1</sup> of Zn or Cd for 6, 12, 24, 48 and 96 h, in order to verify the capacity of retention and reaction kinetics of adsorption. By increasing the pyrolysis temperature there was a decrease on yield of BC, but increased pH, EC, ash and C content. Conversely, there was a reduction in H and O contents, consequently reducing the O/C and H/C ratios. FTIR did not detect significant qualitative changes in the functional groups of BC, as a function of temperature. The increase of pyrolysis temperature increases the capacity of BC to sorb Cd and Zn. Shaking for 24 h is sufficient to stabilize the reaction of sorption of Cd and Zn in soil amended with BC. The effect of BC on the sorption of Cd and Zn is much more pronounced in sandy soils with low natural capacity to retain pollutant metals than in clay soil.

## INTRODUÇÃO

A utilização de materiais orgânicos para produção de biocarvão (BC) vem ganhando grande interesse nos últimos anos. O BC é o material resultante da queima incompleta de biomassa rica em carbono e é utilizado principalmente como condicionador de solo ou fertilizante. Além disso, em virtude de sua estabilidade ao longo do tempo, o BC pode ser uma alternativa viável para o sequestro de carbono em solos, que combinado à produção de energia tem sido proposta como meio para mitigar mudanças climáticas (Woolf et al., 2010).

O Estado de São Paulo, bem como outros Estados no Brasil, são grandes produtores de cana de açúcar. Devido à redução gradual na queima do canavial para proceder à colheita ocorre um “excesso” de produção de palha que poderia ser aproveitado para diversos fins, dentre eles para a produção de BC. As propriedades específicas de retenção superficial do BC sugerem seu uso como mitigador dos efeitos tóxicos de elementos potencialmente tóxicos (EPT's) em solos contaminados, atuando como um carvão ativado na retenção de tais elementos e a temperatura de pirólise afeta as características do BC (Keiluweit et al., 2010).

Em estudos de sorção de metais em solos normalmente é utilizado o tempo de 24h para equilíbrio das reações para solos. No entanto, as reações dos metais em solos tratados com BC podem não estabilizar neste tempo, sendo necessários tempos mais longos para certificar de que ocorreu a estabilização na reação de sorção entre o adsorvente (solo + BC) e o adsorvato (metal).

Assim objetivou-se com este trabalho testar o efeito da temperatura de pirólise sobre as propriedades do BC de palha de cana de açúcar e do tempo de reação necessário para estabilização da adsorção de Cd(II) e Zn(II) em solos tratados com estes materiais.

## MATERIAL E MÉTODOS

O BC foi produzido a partir de palha de cana de açúcar. O material foi seco em estufa (60°C) até peso constante, depois foi moído (< 2 cm) e pirolisado a 400° C; 500° C; 600° C e 700° C durante 1 hora, em forno sem fluxo de O<sub>2</sub>. Após resfriamento lento o material foi homogeneizado e as amostras foram moídas e peneiradas (< 0,5 mm), para caracterização e uso no experimento de adsorção. Foram determinados os teores de umidade e cinzas em mufla de acordo com o procedimento ASTM D7582. O pH foi determinado em água na proporção de 1:5 (sólido:solução) após 30 min de agitação e a condutividade elétrica foi determinada na mesma solução após 24 h de agitação (Singh et al., 2010). A capacidade de troca de cátions do material foi determinada conforme descrito em Song e Guo (2012).

Antes da determinação do ponto de carga zero (pH<sub>pcz</sub>) as amostras foram lavadas com HCl 0,1 M (27 g L<sup>-1</sup>) por meio de agitação constante por 1 h para remover as cinzas, em seguida foram enxaguadas três vezes com água deionizada e secas por uma noite em estufa a 80° C (Uchimyia et al., 2011). O ponto de carga zero (pH<sub>pcz</sub>) foi então determinado de acordo com o método descrito em Yang et al. (2004). A composição elementar (CHN) foi determinada, em duplicata, em um analisador elementar Perkin Elmer-series II 2400. Para determinação dos teores de nutrientes e possíveis contaminantes foi realizada a digestão com HNO<sub>3</sub> em forno microondas e as determinações foram feitas em ICP-OES. Os espectros de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos em espectrômetro Spectrum One – FT-IR Spectrometer – Perkin Elmer, na região de 4.000 a 450 cm<sup>-1</sup>, após o preparo de pastilhas com KBr.

Para estudar o efeito do biocarvão, pirolisado em quatro temperaturas, sobre a capacidade de adsorver os metais Cd e Zn foi realizado experimento utilizando

amostras da camada superficial (0-20 cm) de um Latossolo Vermelho distrófico e de um Neossolo Quartzarênico. Mais detalhes sobre a caracterização dos solos podem ser vistos em Melo et al. (2011).

Em tubos de centrífuga de polipropileno, com capacidade máxima nominal de 50 mL, foram pesados, em duplicata, 2,000 g de solo + BC (1,8 g de solo + 0,2 g de BC), aos quais foram adicionados 20 mL de água da chuva sintética (AS). Esta foi obtida por meio da adição de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10 mmol  $\text{L}^{-1}$  até atingir pH 4,5. Os tubos foram agitados de forma circular durante 24 h a 120 batidas por minuto, para equilibrar. Em seguida foi adicionado, separadamente, solução para atingir a concentração final de 2,0 mmol  $\text{L}^{-1}$  de Cd ou Zn. Como tratamentos controle foram empregados tubos apenas com AS (branco). Os tubos foram agitados por mais 6; 12; 24; 48 e 96 h. Em seguida, o extrato foi filtrado em (filtro faixa azul – filtragem lenta). Os teores de metais foram analisados nos extratos por ICP-OES. Os resultados foram plotados em gráfico para verificar a cinética de adsorção dos metais no solo tratado com biocarvão.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Efeito da temperatura de pirólise sobre as características do biocarvão

Na Tabela 1 são apresentados os resultados da caracterização do BC produzido nas quatro temperaturas. Com o aumento da temperatura houve uma redução considerável no rendimento de BC. Quando pirolizado a 400° C o rendimento médio foi de 45%, enquanto que a 700° C rendeu apenas 31%. Também houve aumento do pH medido em água e da condutividade elétrica, reflexo do maior teor de cinza resultante do aumento de temperatura de pirólise. A capacidade de troca de cátions (CTC) não apresentou uma tendência devido ao efeito da temperatura. Outra observação, devido ao aumento da temperatura de pirólise, foi aumento no teor de C e redução nos teores de H e O e, de maneira menos acentuada, de N. Consequentemente houve redução na razão molar O/C e H/C.

Estes resultados estão de acordo com o de outros autores (Singh et al., 2010; Uchimiyia et al., 2011) que também observaram resultados semelhantes sobre o efeito da temperatura nestas características de BCs, produzidos a partir de diferentes fontes de biomassa. Estes resultados sugerem que variações nestes parâmetros, em função da temperatura, ocorrem independentemente da fonte de biomassa e podem ser vistas como um efeito geral.

Tabela 1 – Parâmetros físico-químicos e composição elementar do biocarvão de palha de cana de açúcar.

Parâmetro	Temperatura de pirólise (°C)			
	400	500	600	700
Rendimento (% m/m)	45 ± 2,0	38 ± 0,3	35 ± 0,1	31 ± 0,1
CTC (mmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	44 ± 2,4	71 ± 0,1	57 ± 0,2	59 ± 7,2
CE (mS cm <sup>-1</sup> )	3,3 ± 0,04	3,8 ± 0,01	3,4 ± 0,01	5,1 ± 0,09
pH <sub>H2O</sub>	8,6 ± 0,1	9,8 ± 0,1	9,7 ± 0,1	10,1 ± 0,1
pH <sub>PCZ</sub>	5,03	4,97	5,34	4,03
C (% m/m)	66,8 ± 0,1	70,5 ± 0,1	74,3 ± 0,8	72,9 ± 0,5
H (% m/m)	3,5 ± 0,1	2,6 ± 0,1	1,7 ± 0,1	0,9 ± 0,1
N (% m/m)	1,3 ± 0,1	1,2 ± 0,1	1,2 ± 0,1	1,1 ± 0,1
O (% m/m)	13,8	10,7	6,3	6,7
O/C (razão molar)	0,15	0,11	0,06	0,07
H/C (razão molar)	0,63	0,44	0,27	0,15
Cinza (% m/m)	11,3 ± 0,7	11,7 ± 0,1	13,1 ± 0,1	13,2 ± 0,1
Umidade (% m/m)	3,4 ± 0,1	3,4 ± 0,01	3,4 ± 0,3	5,2 ± 0,2
Ca (g kg <sup>-1</sup> )	6,8 ± 0,3	7,4 ± 0,8	9,1 ± 0,3	9,5 ± 0,4
Mg (g kg <sup>-1</sup> )	1,9 ± 0,0	2,4 ± 0,2	2,6 ± 0,1	2,8 ± 0,2
K (g kg <sup>-1</sup> )	15,0 ± 0,5	19,0 ± 1,6	17,6 ± 0,6	22,1 ± 0,6
P (g kg <sup>-1</sup> )	1,1 ± 0,1	1,2 ± 0,1	1,1 ± 0,1	1,1 ± 0,1
S (g kg <sup>-1</sup> )	3,2 ± 0,1	3,8 ± 0,2	4,3 ± 0,3	5,0 ± 0,4
Zn (mg kg <sup>-1</sup> )	23 ± 0,1	26 ± 0,8	29 ± 0,6	30 ± 1,2

CTC – Capacidade de troca de cátions; PCZ – Ponto de carga zero.

Com o aumento da temperatura houve uma relativa concentração dos elementos Ca, Mg, K, P, S e Zn no BC. Isto provavelmente está relacionado ao maior teor de cinza e, assim, estes elementos devem estar mais disponíveis. Os teores relativamente elevados de Ca, Mg e K se devem à fonte de biomassa (palha de cana de açúcar) ser rica nestes elementos. Vale destacar que devido a estes BCs apresentarem reação alcalina (pH variando de 8,6-10,1) e serem ricos em nutrientes indicam o potencial deste BC como corretivo da acidez de solo e também seu uso como fertilizante. Além disso, na recuperação de áreas contaminadas por metais este tipo de BC poderia ter o papel duplo de reter metais e ser fornecedor de nutrientes, permitindo o crescimento de plantas.

Na Figura 1 estão apresentados os resultados da Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho (FTIR).

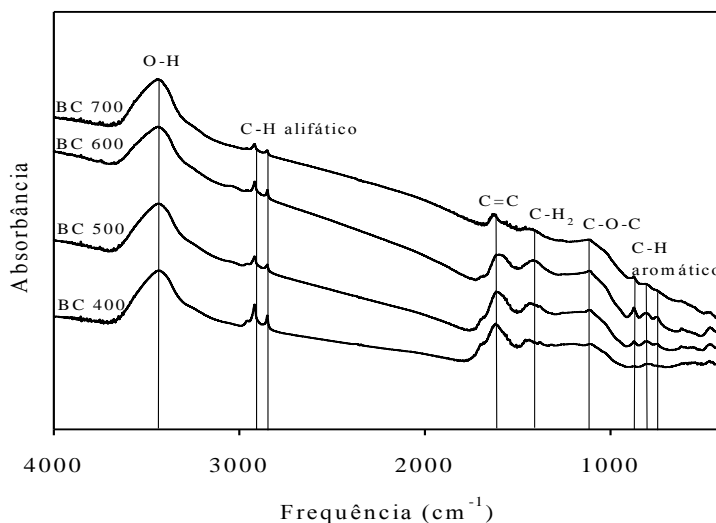


Figura 1 – FTIR de biocarvão de palha de cana de açúcar preparado em quatro temperaturas.

Os espectros de FTIR revelaram em todos os casos bandas na região entre 3500-3400  $\text{cm}^{-1}$ , que está relacionado a estiramentos de grupos hidroxilas, além de indicar ligações de hidrogênio. Os picos entre 2900-2800  $\text{cm}^{-1}$  são alongamentos de grupos C-H alifáticos de cadeia longa. Em 1600  $\text{cm}^{-1}$  representa ligações duplas em sistemas aromáticos entre carbonos, e também podem estar relacionados às ligações duplas entre carbono e oxigênio em amidas. Em 1430  $\text{cm}^{-1}$  observa-se a banda do tipo tesoura de grupos C-H<sub>2</sub>, porém tal banda só é observada em BC500 e BC600, o que está de acordo, uma vez que as bandas entre 870-810  $\text{cm}^{-1}$  observadas apenas no BC500 e BC600 são ligações C-H em aromáticos. Por fim, em 1114  $\text{cm}^{-1}$  estaria demonstrando grupos C-O-C de éteres alifáticos presentes na celulose, essa que faz parte da composição da matéria prima. A interpretação foi baseada em Chen et al. (2011).

#### Efeito da temperatura de pirólise e tempo de agitação na adsorção de Cd e Zn

Em experimentos de adsorção de metais com solos geralmente se recomenda o tempo de 24 h para estabilização da reação, embora a maior parte da reação ocorra nos primeiros minutos (Sposito, 1989). Nos dois solos estudados (arenoso e argiloso), tratados e não tratados com BC em diferentes temperaturas, o tempo de 24 h foi suficiente para estabilizar a adsorção tanto do Cd quanto do Zn (Figura 2). A exceção ocorreu apenas para o Cd no Neossolo sem BC em que o tempo de 6h foi superior aos demais tempos. Do mesmo modo, para o Zn no Neossolo tratado com BC ocorreu um leve aumento na quantidade adsorvida no tempo de 48 h. Em ambos os casos (Cd e Zn), observa-se uma estabilização da cinética de reação em torno de 24 h de

agitação, mostrando assim que não se faz necessário utilizar tempos maiores para estudos futuros. Em estudo de adsorção de Cu por biocarvão de diferentes fontes de biomassa Peller et al. (2012) não observaram aumento na quantidade adsorvida deste metal em tempos maiores do que 4 h até o limite avaliado de 24 h.

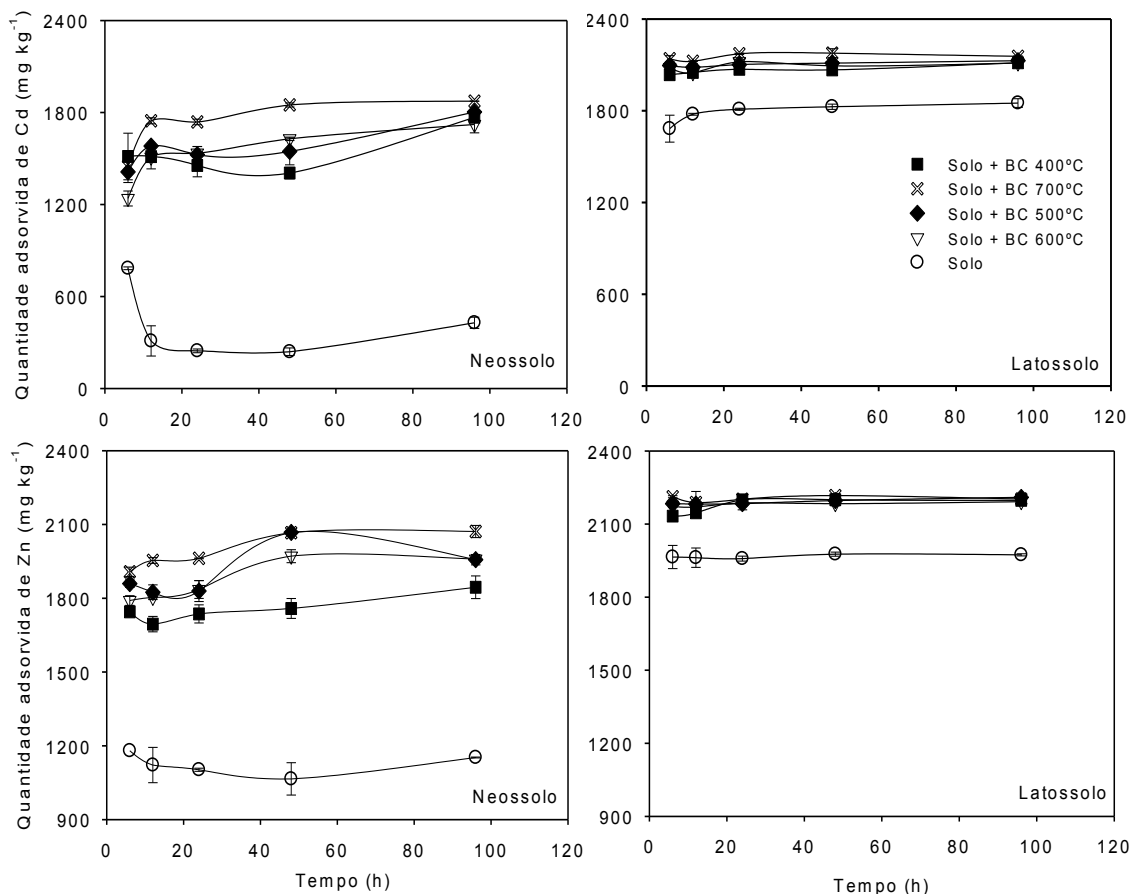


Figura 5 – Efeito do tempo de agitação e da temperatura de pirólise na adsorção de zinco (Zn) em (A) biocarvão de palha de cana de açúcar (BC) e (B) em Latossolo Vermelho distrófico + BC (10%).

Vale destacar que a adição de BC no solo arenoso aumentou a quantidade adsorvida de Cd em cerca de seis vezes e quase dobrou a quantidade adsorvida de Zn (Figura 2). Evidentemente, no Latossolo o efeito do BC na adsorção de Cd e Zn foi bem menos pronunciado quando comparado ao Neossolo devido à composição quanto ao teor de argila ( $\pm 60\%$  no LVd e 6% no RQ).

Esta diferença na composição influencia entre outras propriedades, a área superficial total, que na argila, é superior, pois é composta de partículas menores resultando numa adsorção, tanto química como física, superior. Entretanto, em ambos os solos (Latossolo e Neossolo) para a adsorção de Cd a tendência observada foi sempre a mesma: BC de 700° C > BC de 600° C  $\approx$  BC de 500° C > BC de 400°C. Mesma tendência observada para o Zn no Neossolo, mas com efeito menor. Porém, o



Zn no solo argiloso as curvas obtidas com os quatro BCs se sobrepuseram e não foi possível diferenciar o efeito da temperatura de pirólise na adsorção deste metal.

## CONCLUSÃO

O aumento da temperatura de pirólise modifica as propriedades do BC de palha de cana de açúcar e aumenta a capacidade do mesmo em adsorver Cd e Zn. O tempo de 24 h foi suficiente para estabilizar a reação de adsorção de Cd e Zn em solos tratados com BC. O efeito do BC na adsorção de Cd e Zn é muito mais pronunciado em solo arenoso com baixa capacidade natural de reter metais poluentes do que em solo argiloso.

## AGRADECIMENTOS

Ao CNPQ – PIBIC, pela bolsa concedida e ao IAC, pela oportunidade de estágio.

## REFERÊNCIAS

- CHEN, X.; CHEN, G.; CHEN, L.; CHEN, Y.; LEHMANN, J.; McBRIDE, M.B.; HAY, A.G. Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 8877-8884, 2011.
- KEILUWEIT, M.; NICO, P.S.; JOHNSON, M.G.; KLEBER, M. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (Biochar). **Environmental Science & Technology**, v. 44, p. 1247-1253, 2010.
- MELO, L.C.A.; ALLEONI, L.R.F.; CARVALHO, G.; AZEVEDO, R.A. Cadmium- and barium-toxicity effects on growth and antioxidant capacity of soybean (*Glycine max* L.) plants, grown in two soil types with different physicochemical properties. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 174, p. 847-859, 2011.
- PELLERA, F.-M.; GIANNIS, A.; KALDERIS, D.; ANASTASIADOU, K.; STEGMANN, R.; WANG, J.-Y.; GIDARAKOS, E. Adsorption of Cu(II) ions from aqueous solutions on biochars prepared from agricultural by-products. **Journal of Environmental Management**, v. 96, p. 35-42, 2012.
- SINGH, B.; SINGH, B.P.; COWIE, A.L. Characterisation and evaluation of biochars for their application as a soil amendment. **Australian Journal of Soil Research**, v. 48, p. 516-525, 2010.
- SONG, W.; GUO, M. Quality variations of poultry litter biochar generated at different pyrolysis temperatures. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 94, p. 138-145, 2012.
- SPOSITO, G. **The Chemistry of Soils**. New York, Oxford Univ. Press, 1989. 277 p.
- UCHIMIYA, M.; KLASSON, K.T.; WARTELLE, L.H.; LIMA, I.M. Influence of soil properties on heavy metal sequestration by biochar amendment: 1. Copper sorption isotherms and the release of cations. **Chemosphere**, v. 82, p. 1431-1437, 2011.
- YANG, Y.; CHUN, Y.; SHENG, G.; HUANG, M. pH-Dependence of pesticide adsorption by wheat-residue-derived black carbon. **Langmuir**, v. 20, p. 6736-6741, 2004.
- WOOLF, D.; AMONETTE, J.E.; STREET-PERROTT, F.A.; LEHMANN, J.; JOSEPH, S. Sustainable biochar to mitigate global climate change. **Nature Communications**, v. 1, p. 1-9, doi: 10.1038/ncomms1053, 2010.