

## XV – 050 PRODUÇÃO DE BIOCARVÃO A PARTIR DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR PARA REMOÇÃO DE GLIFOSATO (FORMULAÇÃO COMERCIAL) EM MEIO AQUOSO

Renata Medici Frayne Cuba (\*), Marcella Souza Guimarães, Francisco Javier Cuba Terán

\*Escola de Engenharia Civil e Ambiental (EECA) da Universidade Federal de Goiás (UFG). renatafrayne@hotmail.com

### RESUMO

O presente trabalho teve por objetivo produzir biocarvão a partir de bagaço de cana-de-açúcar para ser utilizado como material adsorvente para remoção de formulação comercial de glifosato em meio aquoso. O bagaço foi carbonizado à temperatura de 500 °C por período de 1 hora sob atmosfera inerte de N<sub>2</sub> e quimicamente ativado com ácido fosfórico 85% (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) na proporção de 1:2 (p/v). Foram feitos ensaios em batelada para determinar o potencial de carga zero, a capacidade e intensidade da adsorção assim como a cinética do processo. Os resultados demonstraram que o biocarvão produzido apresenta potencial de carga zero em pH próximo de 2, resultando em carga superficial líquida negativa em uma ampla faixa de pH (>2 a 11). Os ajustes cinético e de isoterma de adsorção se ajustaram aos modelos de pseudo-segunda ordem e Langmuir, respectivamente, indicando que a quimissorção governa o mecanismo de adsorção cuja máxima capacidade de adsorção foi de 3,68204 mgg<sup>-1</sup>.

**PALAVRAS-CHAVE:** Bagaço de cana-de-açúcar, glifosato, biocarvão, adsorção.

### ABSTRACT

The purpose of this study was the production of biochar from sugar cane bagasse in order to be used as adsorbent material for the removal of a commercial formulation of glyphosate. The bagasse was carbonized at a temperature of 500 oC during 1 hr in inert atmosphere of N<sub>2</sub> and chemically activated with phosphoric acid 85 % (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) in a 1:2 proportion (w/v). Batch teste were made for the determination of zero charge potential, the capacity and intensity of adsorption as well as kinetic of the process. Results showed that the biochar produced presents zero charge potential in pH near 2, resulting in negative superficial charges in a wide band of pH (>2 to 11). Kinetic fits and adsorption isotherm adjusted well to pseudo second-order and Langmuir, respectively, showing that chemisorption rules de adsorption mechanism which maximum adsorption capacity was 3.68204 mgg<sup>-1</sup>.

**KEY WORDS:** Sugar cane bagasse, glyphosate, biochar, adsorption

### INTRODUÇÃO

A geração de resíduos e subprodutos é inerente a qualquer setor produtivo. Neste cenário, destaca-se o setor agroindustrial cujos resíduos podem apresentar elevados problemas de disposição final e potencial caráter poluente (PINTO et al, 2005).

Dentre esses resíduos pode-se citar o bagaço de cana-de-açúcar cuja produção média é de 140 kg de bagaço por tonelada de cana processada (base seca) (SANTOS et al, 2012) e embora o mesmo seja utilizado na cogeração de energia, cerca de 10% desse material é considerado excedente. (UNICA,2011).

Desta forma, diferentes propostas são apresentadas na literatura para o uso de bagaço de cana-de-açúcar entre elas a de matéria prima para produção de biocarvão a ser utilizado como material adsorvente de compostos orgânicos e inorgânicos presentes em meio aquoso.

O biocarvão é um sólido derivado de resíduos agrícolas e industriais (SUN et al, 2015) obtido pela decomposição térmica da matéria orgânica em temperaturas entre 300 °C e 1000 °C na ausência ou sob condições limitadas de oxigênio (XIE et al, 2015) e tem sido estudado como material alternativo ao carvão ativado comercial devido, este último, apresentar elevado custo quando aplicado em escala industrial. (WANG; ZHU; YIN, 2008).

Entre os compostos nos quais a adsorção é considerada uma técnica promissora tem-se o glifosato, considerado o herbicida com maiores volumes de produção a nível mundial, sendo utilizado tanto em agricultura e silvicultura em larga escala, quanto em áreas urbanas e domésticas (IARC, 2015).

A presença desse composto em meio hídrico, dá-se principalmente por meio de lixiviação e escoamento superficial e estudos tem alertado para os seus efeitos tóxicos tanto à flora e fauna (PINHEIRO et al., 2011) quanto à saúde humana (INCA, 2015)

Pelo exposto, o presente trabalho tem por objetivo avaliar a remoção de formulação à base de glifosato em meio aquoso a partir de biocarvão ativado quimicamente produzido a partir de bagaço de cana-de-açúcar.

## METODOLOGIA

### Obtenção do carvão ativado

O bagaço de cana-de-açúcar foi previamente lavado com água destilada para remoção de impurezas sólidas e seco à temperatura de 105 °C em estufa. Em seguida, foi adicionada solução de ácido fosfórico 85% (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) na proporção de 1:2 (p/v) e misturado manualmente. O bagaço foi então carbonizado à temperatura de 500 °C por período de 1 hora sob atmosfera inerte de N<sub>2</sub>.

O biocarvão obtido foi lavado com solução de bicarbonato de sódio 1% para remoção do ácido residual e seco em estufa à temperatura de 105 °C e, posteriormente, destorroado até apresentar aparência de pó.

### Potencial de carga zero

O pH do ponto de carga zero (pH<sub>PCZ</sub>) é definido como o pH em que a superfície do sólido possui carga neutra (FREITAS et al; 2015). Sua determinação foi realizada mantendo em contato, por agitação à velocidade de 100 rpm, 0,1 g do biocarvão com 20mL de solução aquosa de KCl 0,01M cujo pH foi ajustado no intervalo de 1 a 11 com solução de ácido clorídrico (HCl) 0,1M ou hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 M. Após 24 h de agitação foi medido o pH final para cada amostra.

### Análises do tipo e intensidade da adsorção

Para determinar o tipo e a intensidade da adsorção da formulação comercial de glifosato no biocarvão foram realizados ensaios de isotermas de adsorção. Nesses ensaios 20 mL de soluções de formulação comercial à base de glifosato com pH = 4,0 e concentrações (glifosato) 3 mgL<sup>-1</sup>, 6 mgL<sup>-1</sup>, 12 mgL<sup>-1</sup>, 15 mgL<sup>-1</sup> e 20 mgL<sup>-1</sup> e 30 mgL<sup>-1</sup> foram mantidas em contato, sob agitação à velocidade de 100 rpm, com 0,1 g de biocarvão por período de 190 minutos. Após período de agitação a solução foi filtrada em papel filtro quantitativo e a concentração de glifosato foi determinada.

O valor de pH adotado foi o mesmo proposto por Herath et al (2016) em seus ensaios de adsorção de glifosato (produto puro) em biocarvão à base de cascas de arroz enquanto que o tempo de contato foi previamente determinado nos ensaios cinéticos. A temperatura adotada foi a ambiente (22 °C).

A quantidade de formulação à base de glifosato adsorvida no biocarvão foi determinada por meio da Equação 1

$$q_e = \left( \frac{C_0 - C_1}{m} \right) V \quad \text{equação (1)}$$

onde  $q_e$  é a quantidade de formulação à base de glifosato adsorvida por massa de biocarvão no equilíbrio (mg g<sup>-1</sup>),  $C_0$  e  $C_1$  são as concentrações iniciais e finais de formulação à base de glifosato em solução (mg L<sup>-1</sup>),  $V$  é o volume da solução (L) e  $m$  é a massa do adsorvente (g).

Os resultados obtidos na Equação 1 foram ajustados aos modelos de adsorção de Langmuir e de Freundlich (TRAN et al., 2017) utilizando o software Origin 8.0 (Version 8) conforme apresentadas nas Equações 2 e 3, respectivamente.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_{eq}}{1 + K_L + C_{eq}} \quad \text{equação (2)}$$

$$q_e = K_f C_{eq}^n \quad \text{equação (3)}$$

onde  $q_e$  a quantidade de formulação à base de glifosato adsorvida por massa de biocarvão no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $q_m$  é um parâmetro de Langmuir ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $K_L$  é a constante de Langmuir ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $C_{eq}$  é a concentração de adsorbato em solução no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $K_f$  é a constante de Freundlich ( $(\text{mg g}^{-1})/(\text{mg L}^{-1})^n$ ) e  $n$  parâmetro que indica a magnitude da força motriz de adsorção ou a heterogeneidade da superfície (adimensional).

## Cinética de adsorção

Os ensaios cinéticos foram realizados em erlenmeyers de 125 mL adicionando 0,1 g de biocarvão a 20 mL de solução de formulação à base de glifosato com concentração (glifosato) de  $12 \text{ mgL}^{-1}$  e  $\text{pH}=4,0$ .

Em períodos de tempos pré-determinados as amostras foram retiradas para análise de glifosato com prévia filtração em papel filtro quantitativo. As condições de ensaio foram as mesmas adotados no ensaio de isotermas.

Os dados obtidos foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem Equação 4 e de pseudo-segunda ordem Equação 5.

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{equação (4)}$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad \text{equação (5)}$$

onde  $q_t$  é a quantidade de formulação à base de glifosato adsorvida por grama de biocarvão ( $\text{mg g}^{-1}$ ) no tempo  $t$  (min) e  $k_1$  e  $k_2$  são as constantes de adsorção de pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ ) e pseudo-segunda ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ), respectivamente.

## Análises estatísticas

Para avaliar a qualidade dos ajustes foram utilizados como critérios os valores dos coeficientes de correlação ( $R^2$ ) e o teste de qui-quadrado ( $\chi^2$ ), que leva em consideração as respostas observadas experimentalmente e os valores previstos pelo modelo. De acordo com a Equação 6 utilizada por Ho and Wang (2008).

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_e - q_{e.m})^2}{q_{e.m}} \quad \text{equação (6)}$$

onde  $q_e$  é o dado experimental da capacidade de equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $q_{e.m}$  a capacidade de equilíbrio calculada pelo modelo ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

## Preparo de soluções e determinação da concentração de glifosato

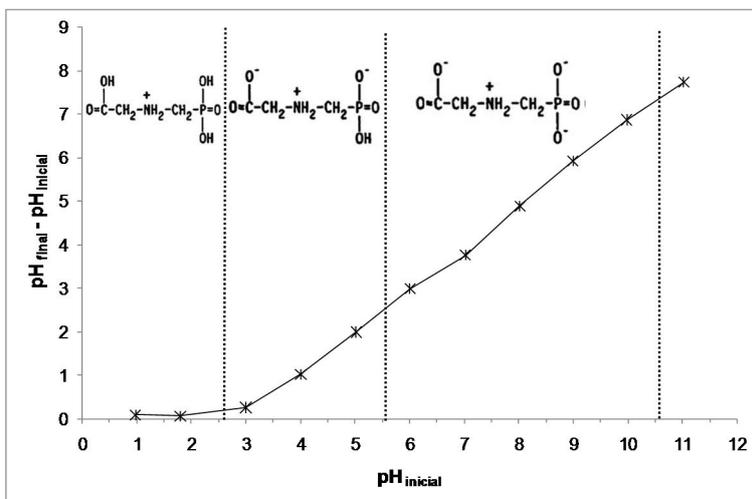
As soluções de glifosato foram preparadas com produto comercial Roundup Original DI da indústria Monsanto e água destilada. O produto comercial é à base de sal de Di-amônio de N-(fosfonometil) glicina ( $445 \text{ gL}^{-1}$ ) com equivalente ácido N-(fosfonometil) glicina de  $370 \text{ gL}^{-1}$ .

A concentração de glifosato foi determinada por método espectrofotométrico conforme proposto por Tzaskos et al (2012), que consiste na reação do glifosato com ninidrina e molibdato de sódio com o produto formato tendo máximo de absorção em 570 nm. A curva de calibração ( $R^2 = 0,9916$ ) foi feita utilizando produto comercial para evitar interferências dos demais constituintes do composto.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Potencial de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ )

Na Figura 1 encontra-se apresentado o gráfico para a análise do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ) assim como as formas ionizadas da molécula de formulação à base de glifosato em função do pH do meio no intervalo de 1 a 10,6.



**Figura 1: Gráfico  $pH_{inicial}$  X  $pH_{final} - pH_{inicial}$  para determinação do ponto de carga zero ( $pH_{pcz}$ ) as formas ionizadas da molécula de formulação à base de glifosato em função do pH do meio no intervalo de 1 a 10,6. Fonte: Autores do Trabalho.**

De acordo com Nourouzi et al (2010) quando o pH da solução é menor do que o  $pH_{pcz}$  a superfície do adsorvente é positiva enquanto que, em valores de pH maiores que o  $pH_{pcz}$  ela se torna negativa. Ao observar os resultados apresentados na Figura 1 verifica-se que o ponto de carga zero encontra-se entre os valores de  $pH = 1$  e  $pH = 2$ .

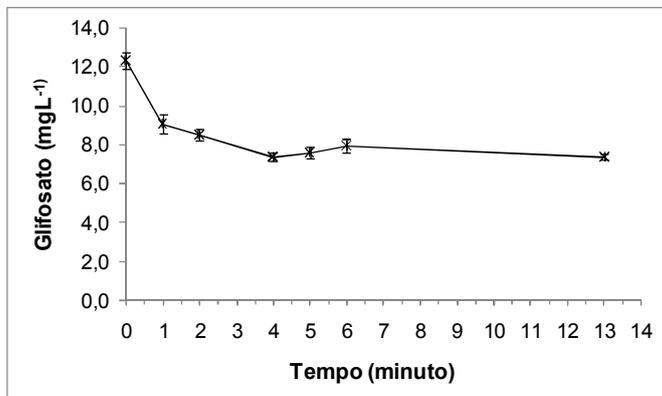
Nos ensaios realizados o pH foi mantido em 4,0, desta forma a superfície do biocarvão era, predominantemente, negativa. Ainda, Nourouzi et al (2010) explica que o carvão ativado a elevadas temperaturas apresenta em sua superfície grupos fenólicos, carboxílicos, alcoólicos e quinonas que podem apresentar cargas negativas capaz de adsorver ions  $H^+$ .

Já, a molécula de glifosato em valor de  $pH = 4,0$  embora apresente carga negativa devido à ionização dos hidrogênios ácidos dos grupos carboxílicos, ainda possui o grupo amina protonado que poderia interagir com elétrons  $\pi$  da superfície do biocarvão via  $\pi - \pi$  aceptor – doador de elétrons. (MAYAKADUWA et al. 2016).

Outra possível forma de ligação entre o glifosato e a superfície do biocarvão seriam as ligações de hidrogênio entre as hidroxilas do grupo carboxílico do glifosato e as hidroxilas de grupos fenólicos constituintes do biocarvão (HERATH et al, 2016).

## Cinética de adsorção

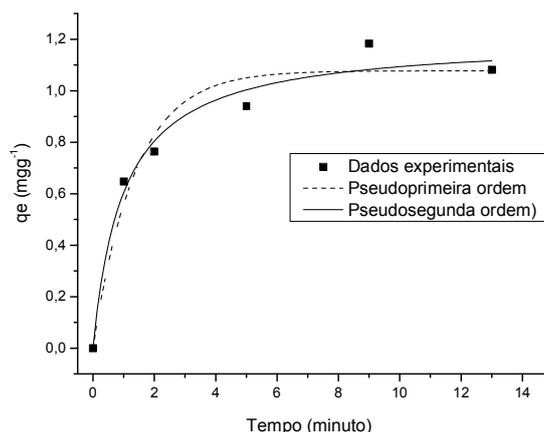
Na Figura 2 é apresentada a remoção da formulação à base de glifosato em função do tempo de adsorção.



**Figura 2: Remoção de formulação à base de glifosato em função do tempo de adsorção. Fonte: Autores do Trabalho.**

Como é possível observar na Figura 2 a adsorção da formulação à base de glifosato no biocarvão pode ser considerada rápida. Nos primeiros dois minutos de contato, cerca de 30 % da concentração inicial foi removida, o que corresponde à relação massa de glifosato/massa de bicarvão de  $0,76 \text{ mg g}^{-1}$ . Após 13 minutos esse valor alcançou aproximadamente 40 % ( $1,0 \text{ mg g}^{-1}$ ). Esses valores estão bem abaixo de outros observados na literatura, como por exemplo, Mayakaduwa et al (2015) que alcançou  $44 \text{ mg g}^{-1}$ , porém, os autores utilizaram 6 vezes mais biocarvão (proporcional à quantidade de glifosato) que o utilizado no presente estudo além de o produto ser glifosato puro.

Na Figura 3 são apresentados os ajustes cinéticos para remoção da formulação à base de glifosato e na Tabela 1 os parâmetros cinéticos obtidos.



**Figura 3: Ajustes cinéticos para remoção de formulação à base de glifosato. Fonte: Autores do Trabalho.**

**Tabela 1. Parâmetros cinéticos para remoção de formulação à base de glifosato. Fonte: Autores do Trabalho.**

Parâmetros cinéticos	Pseudo-primeira ordem	Pseudo-segunda ordem
$q_{e,m} (\text{mg g}^{-1})$	1,077	1,201
$q_e (\text{mg g}^{-1})$	$0,993 \pm 0,11$	$0,993 \pm 0,11$
$k$	0,7332	0,8428
$R^2$	0,951	0,974
$X^2$	0,00877	0,00463

$k_1 = \text{min}^{-1}$ ;  $k_2 = \text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$

Ao analisar a Figura 3 e os dados obtidos para os ajustes cinéticos,  $R^2$  e  $X^2$ , apresentados na Tabela 1, verifica-se que os resultados obtidos melhor se adequaram ao modelo de pseudo-segunda ordem, com uma constante de  $0,8428 \text{ g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ . Esse resultado indica que a quimissorção pode ser a etapa que controla o processo. (VITHANAGE et al, 2016)

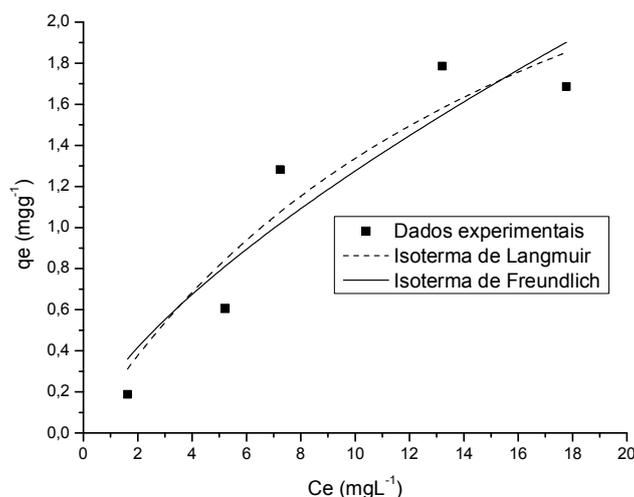
Resultado semelhante foi obtido por Hu et al (2011) porém, com valor da constante cinética menor para  $K_2 = 0,0011 \text{ mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ . O provável motivo para as maiores velocidades obtidas, pode ter sido o fato de Hu et al (2011) terem utilizado lodo de estação de tratamento de água sem passar por carbonização e ativação, como o material do presente trabalho.

Outro ponto a ser destacado e também observado por Herath et al (2016) é a rápida adsorção nos primeiros minutos seguida por uma adsorção mais lenta. Os autores explicam que a adsorção em duas fases é um fenômeno possível visto que os sítios ativos disponíveis no biocarvão tendem a ficar progressivamente saturados com o tempo resultando em uma adsorção lenta no volume do adsorvente.

### Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção descrevem a relação entre a quantidade de substância adsorvida por unidade de peso do adsorvente e a concentração da substância em solução em equilíbrio. (NOUROUZI et al, 2010).

Os resultados dos ensaios de isoterma obtidos se e o ajuste aos modelos de Langmuir e Freundlich encontram-se apresentados na Figura 4, enquanto que os parâmetros na Tabela 2



**Figura 4: Isotermas de adsorção para remoção de formulação à base de glifosato. Fonte: Autores do Trabalho.**

**Tabela 2: Parâmetros das isotermas de adsorção para remoção de formulação à base de glifosato. Fonte: Autores do Trabalho.**

Parâmetros	Langmuir	Freundlich
$R^2$	0,87235	0,8303
$X^2$	0,06139	0,08161
$q_{max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	3,68204	-
$K_L$ (mgL <sup>-1</sup> )	0,056	-
$Kf((mg\ g^{-1})/(mg\ L^{-1})^n)$	-	0,25711
$n$	-	0,695

Os resultados da Figura 4 e Tabela 2 permitem verificar que ambos os modelos testados apresentaram ajuste semelhante, quando levado em consideração os valores de  $R^2$  e  $X^2$ , no entanto, o modelo de Langmuir teve melhor ajuste.

O ajuste ao modelo de Langmuir propõe que a adsorção é governada por mecanismos de quimiossorção e ocorre por cobertura em monocamadas de moléculas do adsorbato sobre a superfície do biocarvão (FOLETTO et al, 2014) ou seja cada sítio é responsável pela adsorção de apenas uma molécula, não podendo ocorrer nenhuma adsorção adicional (BENERJEE; CHATTOPADHYAYA, 2017)

Com relação à máxima quantidade adsorvida foi obtido nas condições do experimento 3,68 mgg<sup>-1</sup>. Esse valor é relativamente menor do que o alcançado por Herath et al (2016) (123mgg<sup>-1</sup>). Porém, cabe ressaltar que os autores utilizaram em seu estudo formulação à base de glifosato de grau analítico enquanto que no presente experimento foi utilizado formulação à base de glifosato, que neste caso, pode conter substâncias que competem pelos sítios ativos do biocarvão levando a menor adsorção do formulação à base de glifosato.

Com relação ao fator  $K_L$ , que determina se a adsorção é ou não favorável, o valor obtido no presente estudo foi de 0.056 mgL<sup>-1</sup>, que indica adsorção foi favorável ( $K_L < 1$ ) para as condições estudadas.

## CONCLUSÃO

O uso do bagaço de cana-de-açúcar como matéria prima para produção de carvão ativado quimicamente apresentou-se favorável para remoção da formulação comercial à base de glifosato nas condições estudadas, sendo elas pH =4,0 e temperatura ambiente. A adsorção é governada principalmente por mecanismos de quimiossorção com eficiência de remoção de 40 % em 15 minutos de ensaio e máxima capacidade de adsorção de 3,68 mgg<sup>-1</sup>.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Banerjee, S., Chattopadhyaya, M.C. **Adsorption characteristics for the removal of a toxic dye, tartrazine from aqueous solutions by a low cost agricultural by-product.** Arabian Journal of Chemistry, v.10, p.S1629-S1638, 2017.
2. Foletto, E. L., Weber, C. T., Collazzo, G. C., Mazutti, M. A., Kuhn, R. C., Dotto, G. L. **Utilização de adsorvente alternativo de baixo custo para remoção do corante tartrazina** Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. COBEQ. 19 a 22 de outubro de 2014. Florianópolis/SC. Disponível em: <http://pdf.blucher.com.br/s3-sa-east-1.amazonaws.com/chemicalengineeringproceedings/cobeq2014/2074-15968-138704.pdf>. Acesso em: 03/05/2018
3. Herath, I., Kumarathilaka, P., Al-Wabel, M.I., Abduljabbar, A., Ahmad, M., Usman, A.R.A., Vithanage, M., 2016. **Mechanistic modeling of glyphosate interaction with rice husk derived engineered biochar.** Microporous/Mesoporous Mater. 225, 280–288. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.01.017>
4. Instituto Nacional do Cancer (INCA) **Posicionamento do instituto nacional de câncer José Alencar Gomes da Silva acerca dos agrotóxicos.** Disponível em: [http://www1.inca.gov.br/inca/Arquivos/comunicacao/posicionamento\\_do\\_inca\\_sobre\\_os\\_agrotoxicos\\_06\\_abr\\_15.pdf](http://www1.inca.gov.br/inca/Arquivos/comunicacao/posicionamento_do_inca_sobre_os_agrotoxicos_06_abr_15.pdf). Acesso em 10/04/2018
5. International Agency For Research On Cancer (IARC). **Some Organophosphate Insecticides and Herbicides.** IARC Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans. v. 112, Lyon, France, 2015
6. Mayakaduwa, S.S., Kumarathilaka, P., Herath, I., Ahmad, M., Al-Wabel, M., Ok, Y. S., Usman, A., Abduljabbar, A., Vithanage, M. **Equilibrium and kinetic mechanisms of woody biochar on aqueous glyphosate removal.** Chemosphere, v. 144, p. 2516 – 2521, 2016
7. Nourouzi, M.M, Chuah, T.G., Choong, T. S.Y **Adsorption of glyphosate onto activated carbon derived from waste newspaper.** Desalination and Water Treatment, v. 24, n. 1-3, p. 321-326, 2010.
8. Pinheiro, A. et al **Transporte de formulação à base de glifosato pelo escoamento superficial e por lixiviação em um solo agrícola.** Química Nova, v. 34, n. 2, p. 190-195, 2011
9. Santos, Fernando A.; Queiróz, José H. De; Colodette, Jorge L.; Fernandes, Sergio A.; Guimarães, Valéria M.; Rezende, Sebastião T. **Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol.** Química Nova, v.35, n.5, p.1004-1010, 2012.
10. Sun, L., Chen, D., Wan, S., Yu, Z. **Performance, kinetics, and equilibrium of methylene blue adsorption on biochar derived from eucalyptus saw dust modified with citric, tartaric, and acetic acids.** Bioresour. Technol. v.198, p.300–308, 2015
11. União da Indústria de Cana-de-Açúcar (UNICA) - **Bagaço de cana pode ganhar valor substituindo areia na construção civil.** Disponível em: <http://www.unica.com.br/noticia/33630022920327850689/bagaco-de-cana-pode-ganhar-valor-substituindo-areia-na-construcao-civil>. Acesso em: 13/04/2018
12. Vithanage, M., Mayakaduwa, S.S., Herath, I., Ok, Y. S., Mohan, D. **Kinetics, thermodynamics and mechanistic studies of carbofuran removal using biochars from tea waste and rice husks.** Chemosphere, v. 150, p. 781 – 789, 2016.
13. Wang, X., Zhu, N., Yin, B. **Preparation of sludge-based activated carbon and its application in dye wastewater treatment.** Journal of Hazardous Materials, v. 153, n.1–2, p. 22-27, 2008.
14. Xie, T.; Reddy, K.R.; Wang, C.; Yargicoglu, E.; Spokas, K. **Characteristics and applications of biochar for environmental remediation: a review.** Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. v. 45, n. 9, p. 939–969, 2015
15. Yagmur, E., Ozmak, M., Aktas, Z. **A novel method for production of activated carbon from waste tea by chemical activation with microwave energy,** Fuel, v. 87, n. 15–16, p. 3278-3285, 2008.