

ENSAIO DE ADSORÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO EM CARVÃO PRODUZIDO A PARTIR DA FIBRA DE *COCCUS NUCIFERA L.*

Marcelo Mendes Pedroza¹, Anne Priscila Oliveira da Silva², Elaine da Cunha Silva Paz³,
Ricardo Resplandes de Sousa Paz⁴, Luciana Rezende Alves de Oliveira⁵

¹Professor do Curso Controle Ambiental – IFTO. Doutor em Engenharia Química. e-mail: mendes@ifto.edu.br

²Professora de Química – SEEC/RN. Doutora em Química. Escola Estadual Professora Ana Júlia de Carvalho Mousinho. e-mail: annemariaeq@gmail.com

³Professora de Química – IFTO. Licenciatura Plena em Química. Instituto Federal do Tocantins - TO. Brasil. e-mail: elaine@ifto.edu.br

⁴Discente do Curso Engenharia Civil -IFTO, e-mail: ricardosousapaz@gmail.com

⁵Professora da pós graduação em Tecnologia Ambiental da Universidade de Ribeirão Preto – UNAERP. Doutora em Química - USP/SP. e-mail: lroliveira@unaerp.br

Resumo

O uso de carvão produzido a partir de biomassas agroindustriais é algo crescente, dentro da área de adsorção para retirada de contaminantes em meio aquoso. O presente trabalho envolve o estudo da capacidade de adsorção de poluentes, usando carvão fibra de coco da baía bem como, a caracterização da biomassa proveniente através da análise imediata, elementar, da fibra e poder calorífico. O resíduo do coco foi escolhido devido sua abundancia no Brasil sendo assim, a inserção deste, na produção de carvão é econômico e ambientalmente vantajoso, por ser de baixo custo para a indústria de carvão ativado. O carvão usado no processo de adsorção foi obtido através de pirólise em reator de leito fixo na temperatura de 550°C, sendo o nitrogênio o gás de arraste com uma vazão de 4mL/min, taxa de aquecimento de 10 °C/min. O tempo de residência da biomassa no reator foi de 60min. O rendimento dos produtos da pirólise foi de 28.57% para o líquido pirolenhoso, 35.57% de carvão e 35.86% de gás. Na análise de adsorção de ácido acético em diferentes concentrações usando 0.2 g de carvão pulverizado possível obter uma remoção de 129 mg/mg de carvão do coco, enquanto que na adsorção de ácido acético na concentração de 0.720mol/L em diferentes massas de carvão observou-se uma remoção de 125 mg de ácido acético por mg de carvão do coco quando a massa de carvão foi de 0.2g.

Palavras-chave: Adsorção, Carvão, Coco.

1 Introdução

Sendo um dos principais produtos de consumo nas faixas litorâneas brasileiras, o coco (*Coccus Nucifera L*) passa por um processo de larga expansão de produção e consumo. Nas regiões litorâneas, onde a venda de sua água é abundante, observa-se uma grande quantidade de resíduos decorrente desse comércio.

O volumoso resíduo gerado é muitas das vezes, descartados de forma imprópria, e requer uma demanda de espaço, polui visualmente a região e contribui para a proliferação de vetores o que potencializa o risco de doenças na população.

No Brasil, a lei nº 594, de 24 de dezembro de 1948 concede incentivos ao uso da fibra de coco à qualquer empresa legalmente constituída para a exploração industrial da fibra, com o aproveitamento da matéria prima nacional. A pesar de não ser uma lei recente esta lei ainda se encontra em vigor e ao Ministério do Trabalho, Indústria e Comércio está atribuído o poder de multar em caso de descumprimento da lei por parte da empresa.

Segundo Silva (2008), o endocarpo *in natura* pode ser comercializado para a produção de carvão ativado e ou combustível, dado o seu poder calorífico. Atualmente, este material é vem sendo utilizado para revestimento de paredes e móveis na forma de pastilhas, e outros produtos ligados a atividades artesanais. Para Santos (2011), o processo de pirólise ocorre da degradação da biomassa por meio do aquecimento, formando o carvão, óleo e gás pirolítico, sendo que as condições do reator são fatores determinantes no processo de rendimento dos produtos gerados.

A pirólise pode ser definida como a degradação térmica do material orgânico na ausência parcial ou total de um agente oxidante, ou mesmo num ambiente com uma concentração de oxigênio capaz de impedir a gaseificação intensiva do material orgânico. A pirólise ocorre, a partir de uma temperatura, de 400 °C, até ao início do sistema de gaseificação (PEDROZA *et al.*, 2010; PEDROZA, 2011).

A adsorção é o acúmulo de substâncias na interação entre duas fases, podendo ser sólido e líquido ou sólido e gasoso. O adsorbato é a substância que acumula na interconexão e o sólido em que a adsorção acontece é o adsorvente (BHATNAGAR; SILLANPAA, 2010).

O estudo de adsorção com carvão oriundo dos resíduos agroindustriais na remoção de poluentes em efluentes vem ganhando espaço em pesquisas. Por apresentar propriedades que garante resultados satisfatórios, ser renovável, utilizar materiais de baixo custo com alta

disponibilidade no meio ambiente. As principais técnicas de adsorção são aplicadas na remoção de cor de efluentes de indústrias têxteis, couro, papel, cosmético dentre outras (BHATNAGAR; SILLANPAA, 2010).

Avaliar o potencial adsorvente do carvão obtido por pirólise em reator de leito fixo de resíduos sólidos do *Coccus Nucífera L.*

2 METODOLOGIA

2.1 Localização da pesquisa

O Tocantins estado mais novo da federação apresenta condições climáticas e solo favoráveis ao cultivo e produção da espécie *Coccus Nucífera L.* Entre os municípios, os maiores produtores são Porto Nacional, Araguaína, Wanderlândia, Filadélfia e Monte do Carmo (IBGE, 2015). O Estado exporta frutos para Distrito Federal, Goiás, Maranhão, Minas Gerais e São Paulo.

Palmas é a capital do estado e também a maior cidade do Tocantins, fundada em 1989, caracteriza-se por possuir diversos espaços de convívio, o que proporciona à população a melhor qualidade de vida entre as capitais e municípios do norte do País.

O material em estudo foi o resíduo derivado da agroindústria do processo de extração da água de coco verde. Os resíduos do *Coccus Nucífera L* da espécie anã na condição *in natura* foram coletados no parque Cesamar no setor urbano de Palmas no Tocantins.

A produção da biomassa deu-se a partir da trituração e moagem do fruto verde *in natura* sem a água, composto de epiderme, mesocarpo fibroso, endocarpo e albumen em triturador modelo TRC-40 5V mono TRAPP e em seguida seco a sombra em temperatura ambiente Figura 1.

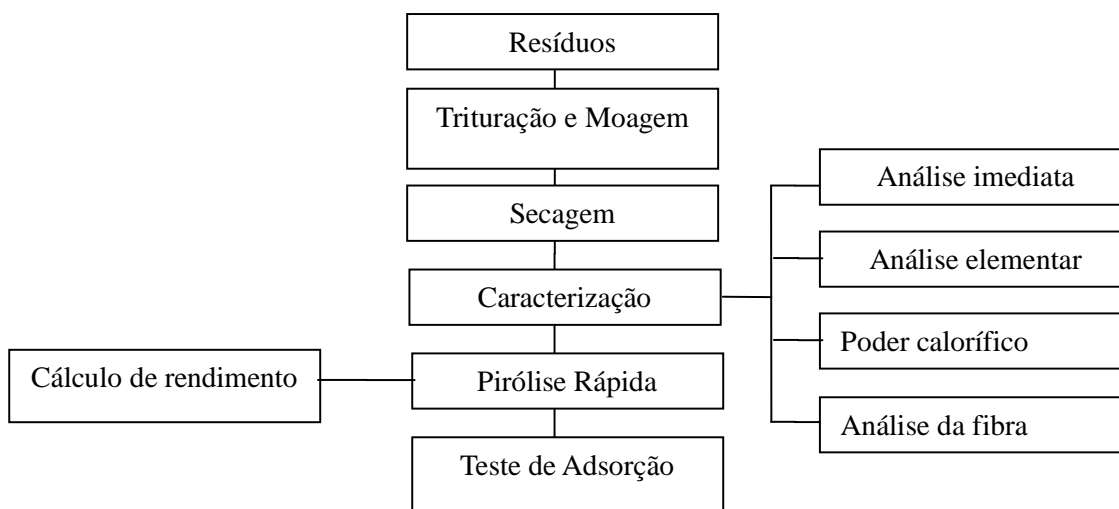
Figural: (a) fibra do Coco da baía triturada (b) biomassa após moagem.



Fonte: Autor, (2016)

A Figura 2 apresenta a evolução metodológica dos procedimentos realizados na pesquisa.

Figura 2: Evolução metodológica.



2.2 Processo de Pirólise da Biomassa e Rendimento do carvão.

Para a realização da pirólise produziu-se *briquetes* nas dimensões de 20 cm de comprimento x 30mm de diâmetro e submetida a conversão em um reator. O reator trabalhado foi o de leito fixo bipartido de aço inox, de 100 cm de comprimento e diâmetro externo de 10 cm de marca FLYEVER do modelo FE50RPN, linha 05/50 com microcontrolador acoplado em um forno tubular 1200 °C 1 zona.

Ao reator de pirólise acoplou-se um termopar. O sistema foi programado para atingir uma temperatura inicial de 200°C, entretanto a temperatura atingida no tudo de pirólise foi de 130°C. Em seguida, elevou-se a temperatura do aparelho de acordo com as condições de 500°C ou 550°C, atingindo uma temperatura do tubo pirolítico de até 370°C. Os tempos de pirólises condicionados nas amostras foram de 30 e 60 minutos. O rendimento do carvão foi obtido através do baleceamento de massas dos produtos (carvão, extrato líquidos e gás) obtidos no processo de pirólise.

As condições de pirólise foi de 550°C de temperatura, vazão de 4mL/min. de nitrogênio (gás de arraste), 10 °C/min de taxa de aquecimento e 60min de tempo de residencia. A Figura 3 mostra o proceso de fabricação deo carvão a partir do proceso de pirólise de briquete da biomassa da fibra de *Coccus Nucifera L.*

Figura 3: Processo de pirólise do briquete da fibra de *Coccoloba nucifera* L.



Fonte: Autor, (2016)

2.2 Análise de Adsorção de Ácido Acético em diferentes concentrações em 0.20g de Carvão de Coco da espécie anã.

Preparou-se 5 soluções de ácido acético nas seguintes concentrações: 2,880 mol/L, 1,440 mol/L, 0,720 mol/L, 0,360 mol/L; 0,180 mol/L; 0,90 mol/L. Pesou-se 0,200g de carvão em cada erlenmeyer e adicionou-se 50mL das soluções de ácido acético e submeteu a agitação em uma mesa agitadora orbital por cerca de 30 min. As adsorções foram realizadas em triplicatas, totalizando 24 adsorções. As amostras retiradas da mesa agitadora foram filtradas em um papel filtro de 20 cm e tituladas com a solução de hidróxido de sódio na concentração de 0,430 mol/L. Usou-se como indicador fenolftaleína.

2.3 Análise de Adsorção de Ácido Acético no Carvão na concentração de 0.720mol/L em massas diferentes de carvão de Coco da espécie anã.

Preparou-se 1 litro de solução de ácido acético na concentração de 0.720 mol/L e 1 litro de solução de NaOH na concentração de 0.3 mol/L. Depois das soluções preparadas pesou-se as seguintes massas em duplicata de 0.10g; 0.15g; 0.20g; 0.25g; 0.30g; 0.35g; 0.40g; 0.45 e 0.50g de carvão de coco obtido nas condições descritas acima. Em seguida adicionou-se 50 mL de ácido acético na concentração de 0.720 mols/L e agitou-se em shaker por 30 min. As amostras retiradas da mesa agitadora foram filtradas em um papel filtro de 20 cm e tituladas com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0.3 mol/L. Usou-se como indicador fenolftaleína.

A massa de ácido acético adsorvido no carvão em mg/mg foi calculado de acordo com a Equação 1.

$$\text{Massa do carvão (mg/g)} = \frac{[M(\text{branco}) - M(\text{amostra})]}{\text{massa do carvão adicionado}} \quad \text{Equação (1)}$$

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização da Biomassa

O crescente interesse pelo uso da biomassa, bem como a importância de se conhecer quimicamente a matéria-prima visando à consolidação de um mercado, é necessário estabelecer parâmetros de qualidade aprimoramento de técnicas para caracterização da biomassa. A seguir na Tabela 1 apresenta-se os resultados obtidos nas análises imediatas da fibra de coco.

Tabela 1 - Análise imediata da fibra de coco.

| Análise Imediata (%) | | | | |
|-----------------------------|---------------|----------------|-------------------------|---------------------|
| | Cinzas | Umidade | Material Volátil | Carbono Fixo |
| Fibra de Coco | 1.98 | 7.6 | 81.5 | 8.92 |
| Carvão | | | | |

Fonte: Autores.

O processo de combustão é transformação da energia química dos combustíveis em calor, na presença de oxigênio. O teor de cinzas obtido no coco verde *in natura*, está diretamente relacionado com a presença de substâncias minerais, tais como: cálcio, potássio, fósforo, magnésio, ferro, sódio. Estes sais minerais encontram-se principalmente concentrados no mesocarpo camada rica em fibras.

A umidade é correspondente à perda, em peso, sofrida pelo produto quando é aquecido em condições na qual a água é removida. Na verdade, não é apenas água a ser removida, mas também outras substâncias voláteis nessas condições. Esta informação é importante porque, quando se analisa um combustível o principal critério a ser levado em conta é o poder calorífico, e este sofre influência direta com o aumento da umidade. Quanto maior o conteúdo de umidade da madeira, menor é o seu poder de combustão, devido ao processo de evaporação da umidade, o qual absorve energia em combustão. A fibra do coco por apresentar teor de umidade em média 7,6%.

Entende-se por teor de voláteis como a parte da biomassa que em aquecimento evapora sob forma de gás. O teor de voláteis é quantificado medindo-se a fração de massa da biomassa que volatiliza durante o processo de aquecimento de uma amostra padronizada e previamente seca, em atmosfera inerte, até temperaturas de aproximadamente 815°C. Sabe-se que o material volátil está diretamente relacionado à ignição, haja vista que, quanto maior o teor de material volátil maior será a reatividade e consequentemente a ignição.

A análise elementar consiste em determinar os elementos constituintes de uma amostra orgânica e a sua proporção, permitindo o cálculo da fórmula empírica. De acordo com Cortez *et al* (2010) os valores obtidos na análise elementar (carbono, hidrogênio e nitrogênio) podem variar em virtude da variedade analisada bem como do grau de maturação.

A Tabela 2 informa a composição elementar da fibra de coco estudada bem como um comparativo com os resultados obtidos por outros autores o que demonstra uma proximidade de valores. Ressalta-se também que a análise do teor de enxofre não foi possível ser obtida uma vez que a coluna do equipamento mostrou-se inadequada.

Tabela 2 - Análise elementar da fibra de coco em análise e de outros autores

| Análise Elementar | | Outros autores | |
|--------------------------|-------------|-------------------|----------------------------|
| Elementos | Valores (%) | Figueiredo (2011) | Cortez <i>et al</i> (2010) |
| Carbono (C) | 45.1 | 44.18 | 42.11 |
| Hidrogênio (H) | 6.8 | 6.74 | 5.23 |
| Nitrogênio (N) | 0.4 | 0.53 | 2.98 |
| Enxofre (S)/Oxigênio (O) | 47.7 | 48.55 | - |
| Enxofre (S) | - | - | 0.12 |

Fonte: Autor.

A determinação dos teores de cada composto químico (lignina, celulose e hemicelulose) presente na fibra de coco apresentados na Tabela 3 é de suma importância uma vez que a composição da biomassa está diretamente relacionada como o produto final da pirólise. É interessante também ressaltar que a decomposição dos compostos químicos ocorre em faixas de temperatura diferentes, enquanto que a hemicelulose e a celulose se decompõem nas faixas de temperaturas de 220 – 315°C e 315-400°C respectivamente a lignina irá se decompor em uma faixa de temperatura bem mais ampla de 160- 900C.

Para Abbasi (2010), além de quantidades variáveis dos compostos lignina, celulose e hemicelulose a biomassa possui outros produtos orgânicos e inorgânicos, importantes em processos de produção de combustíveis e produtos químicos.

Tabela 3 - Compostos químicos presentes na fibra de coco em análise e outros autores

| Pesquisadores | Lignina | Celulose | Hemicelulose |
|---------------------|-------------|-------------|--------------|
| Autor (2016) | 32.1 | 36.0 | 11.2 |
| Figueiredo (2011) | 31.77 | 35.88 | 10.81 |
| Cabral (2015) | 40.10 | 24.70 | 12.26 |

Fonte: Autor (2016); Figueiredo (2011); Cabral (2015).

Entende-se por poder calorífico de combustíveis como a quantidade de energia interna contida no combustível, sendo que quanto mais alto o poder calorífico, maior será a energia contida. O poder calorífico do carvão da fibra de coco estudado é apresentado na Tabela 4 abaixo.

Tabela 4 - Poder Calorífico Superior da fibra de coco estudado e de outros pesquisadores

| Pesquisadores | Poder Calorífico Superior (MJ kg ⁻¹). |
|------------------------------|---|
| Autor (2016) | 17.5 |
| Figueiredo (2011) | 16.24 |
| Tsamba; Yang; Blasiak (2006) | 20.51 |
| Tsai; Lee; Chang (2006) | 22.83 |

Fonte: Autor (2016); Figueiredo (2011); Tsamba; Yang; Blasiak (2006); Tsai; Lee; Chang (2006)

O carvão vegetal é produzido a partir da lenha pelo processo de carbonização ou pirólise. A pirólise é o processo em que a estrutura química da biomassa é destruída sob temperatura elevada na ausência do ar. Depois de iniciada a etapa da pirólise, processo exotérmico, em temperatura superior a 400 ° C ocorre à emissão de hidrocarbonetos gasosos, o produto sólido residual é o carvão vegetal. As espécies gasosas são: CO, CO₂, H₂, CH₄, vapor d'água, hidrocarbonetos gasosos e vapores de alcatrão, de metanol, de ácido acético e do licor pirolenhoso.

Nas condições de pirólise que foram submetidos a os briquetes de fibra de coco para obtenção de produtos paralíticos observou-se que os rendimentos de líquidos e carvão, foram respectivamente de 28.57% e 35.57% o que sugere nestas condições ocorre um favorecimento a produção de carvão vegetal.

3.2 Adsorção em carvão obtido da fibra de coco.

A técnica de adsorção em carvão é um método bastante prático. O carvão pulverizado é indicado como adsorvente para tratamento em meio aquoso com objetivo de remover cor, cheiro e outras impurezas. Sendo estas empregadas principalmente quando em baixas concentrações e que o tamanho poro do carvão seja diretamente relacionado ao tamanho da partícula a ser removida. Sabe-se que a estrutura microscopia superficial do carvão formada durante o processo de pirólise endorsa o seu potencial de adsorções de poluentes, principalmente quando este carvão ainda não tem passado por um processo de ativação. Nas Tabelas 5 e 6 encontra-se os resultados obtidos em diferentes testes de adsorção de ácido acético em carvão de fibra de coco pirolisado em reator de leito fixo à temperatura de 550°C, sendo o nitrogênio o gás de arraste com uma vazão de 4mL/min, taxa de aquecimento de 10 °C/min. O tempo de residência da biomassa no reator foi de 60min.

Tabela 5 - Adsorção de ácido acético em concentrações diferentes em 0.2g de carvão de fibra de coco

| Concentração de ácido acético em mol/L. | Massa de ácido acético Adsorvido em mg/mg de carvão do coco |
|--|--|
| 0.90 | 38.7 |
| 0.180 | 38.7 |
| 0.360 | 38.7 |
| 0.720 | 64.5 |
| 1.440 | 129 |

Fonte: Autor (2016).

A bioadsorção consiste em um processo de purificação em que materiais poluentes são removidos das soluções aquosas, através da adsorção com biomassas. A Tabela 5 apresenta a análise de adsorção de ácido acético em diferentes concentrações no qual o adsorvente é cerca de 0,2 g de carvão de coco da baía obtido por pirólise de 500 ° C pulverizado. Neste carvão, é possível observar uma distribuição uniforme dos poros, o que pode indicar uma boa possibilidade das moléculas do ácido serem acondicionadas e adsorvidas no interior dos poros. Observa-se que a remoção de moléculas de ácido foi crescente como aumento da concentração da solução e que na concentração de 1.440 mol/L de ácido acético foi possível obter uma remoção de 129 mg/mg de carvão do coco.

Tabela 6: Adsorção de ácido acético na concentração de 0.720mol/L em diferentes massas de carvão de fibra de coco pirolisado.

| Nº da amostra | Massa de carvão em (g) | Massa de ácido acético Adsorvido em mg/mg de carvão de coco |
|----------------------|-------------------------------|--|
| 1 | 0.1012 | 88 |
| 2 | 0.1507 | 119.44 |
| 3 | 0.2013 | 125 |
| 4 | 0.2522 | 92.78 |
| 5 | 0.3009 | 71.78 |
| 6 | 0.3506 | 66 |
| 7 | 0.4021 | 58.19 |
| 8 | 0.4533 | 59.56 |
| 9 | 0.5016 | 53.82 |

Na Tabela 6, nota-se que ao variar a massa do carvão com o objetivo de adsorver ácido acético em um solução preparada na concentração de 0.720mol/L a quantidade máxima de adsorção ocorreu em uma massa de carvão em de torno de 0.2 g, o que permitiu obter uma remoção de 125 mg de ácido acético por mg de carvão do coco.

4 CONCLUSÃO

A biomassa constituída do resíduo do coco da baía verde se apresenta como uma fonte alternativa de uso energético, pois resulta em maior produção de alternativa para geração de energia, devido quantidade de calor gerado. Além desta vantagem, durante o processo de carbonização são gerados outros produtos com valor comercial e ambiental como o bio-óleo qual substitui o diesel. Por ser ambientalmente favorável, o aproveitamento energético e racional desse tipo de biomassa tende a promover o desenvolvimento de regiões menos favorecidas economicamente, por meio da criação de empregos e da geração de receita.

O uso do coco da baía in natura para a geração de energia é uma alternativa de minimização de quantidade de resíduos sólidos urbanos, uma vez que sua disponibilidade é alta em parques, locais turísticos entre outros além de nos permitir minimizar problemas de saúde pública, já que são passíveis de acumular água de chuva, local propício para o depósito e desenvolvimento de vetores transmissores de doenças. Sendo assim, a Produção de carvão ativado torna-se uma alternativa de reaproveitamento para resíduos de atividade agroindustriais.

Pela análise dos resultados obtidos com os experimentos, fica evidenciado o potencial da utilização do carvão obtido durante a pirólise de coco da baía em ensaios de adsorção.

5 REFERENCIAS

- ABBASI, T.(2010) Biomass energy and the environmental impacts associated with its production and utilization. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. India: Elsevier. **14**, 919-937.
- ASTM D 3173-85.(1985) Standard Test of Humity.
- BHATNAGAR, A.; SILLANPAA, M. (2010) Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—A review. *Chemical Engineering Journal*, **157**, 277–296.
- CORTEZ, L. A. B; LORA, E. E. S.; AYARZA, J. A.C. (2008) Biomassa no Brasil e no mundo. In: CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E.; GÓMEZ, E. O. *Biomassa para energia*. Campinas, SP: Editora da Unicamp.
- FIGUEIREDO, A. L.(2011) *Pirólise termoquímica de pós da fibra de coco seco em um reator de cilindro rotativo para produção de bioóleo*. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia do Petróleo). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 113 p
- IBGE. Produção Agrícola Municipal. Acessado em outubro, 2016, disponível em: <<http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/pesquisa>>.

- PEDROZA, M. M.(2011) *Bio-óleo e Biogás da degradação termoquímica de lodo de esgoto doméstico em cilindro rotativo*. Tese de Doutorado, Universidade do Rio Grande do Norte, 210 p.
- SANTOS, K. G.(2011) *Aspectos fundamentais da pirólise de biomassa em leito de jorro: fluidodinâmica e cinética do processo*. 2011. 261 f. Tese (Doutorado em engenharia química) - Universidade Federal de Uberlândia, MG.
- TSAI, W. T.; LEE, M. K.; CHANG, Y. M. (2006)Fast pyrolysis of rice straw, sugarcane bagasse and coconut shell in an induction-heating reactor. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, **76**(1), 230-237.
- TSAMBA, A. J.; YANG, W.; BLASIAK, W.(2006) Pyrolysis characteristics and global kinetics of coconut and cashew nut shells. *Fuel Processing Technology*. **87**,523-530.