



APROVEITAMENTO DO RESÍDUO DE PIRÓLISE DO MESOCARPO DO COCO VERDE COMO BIOADSORVENTE.

J. A. S. Barros^{1*}, A. R. T. Cardoso¹, A. S. Carvalho², M. D. Bispo³, J. F. De Conto²; S. M. Egues², L. C. Krause³

1-Curso de Engenharia de Petróleo, Universidade Tiradentes, Av. Murilo Dantas, 300, Farolândia, CEP 49032-490, Aracaju-SE. *E-mail: milly_andressa@hotmail.com

2-Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Universidade Tiradentes, Instituto de Tecnologia e Pesquisa –ITP, Av. Murilo Dantas, 300, Farolândia, Aracaju-SE.

3-Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia Industrial, Universidade Tiradentes, Instituto de Tecnologia e Pesquisa –ITP, Av. Murilo Dantas, 300, Farolândia, Aracaju-SE.

RESUMO: Tem-se estudado o aproveitamento do mesocarpo do coco (*Cocos nucifera var. nana*) para fins de obtenção de biocombustível por pirólise. Como resultado deste processo obtêm-se distintas frações: líquido pirolenhoso, gases não condensáveis e um resíduo sólido, o carvão vegetal. A literatura tem mostrado o potencial deste último como bioadsorvente de diversos poluentes da água e do ar. Neste trabalho foi estudada a eficiência do carvão de pirólise de coco verde na remoção do corante azul de metileno, avaliando-se a cinética de adsorção e as isotermas de equilíbrio. O processo de adsorção atingiu o equilíbrio rapidamente e obteve-se 84% de remoção do corante com uma dose de adsorvente de 1 g/L a 25 °C e pH 5. A cinética de adsorção seguiu o modelo de pseudo segunda ordem. O modelo de Freundlich forneceu o melhor ajuste aos dados de adsorção. A capacidade máxima de adsorção foi de 11 mg/g de carvão.

PALAVRAS-CHAVE: Coco verde; carvão vegetal; azul de metileno; adsorção.

ABSTRACT: The use of Coconut mesocarp (*Cocos nucifera var. nana*) for the purpose of obtaining biofuel by pyrolysis has been studied. As a result of this process we obtain distinct fractions: pyrolygneous liquid, non-condensable gases and a solid residue, charcoal. The literature has shown the potential of the latter as bioadsorbent of various pollutants from water and air. In this work the efficiency of charcoal from coconut pyrolysis in the removal of methylene blue dye was studied by evaluating the adsorption kinetics and equilibrium isotherms. The adsorption process reached equilibrium rapidly and gave 84% removal of the dye at a dose of 1 g/L of adsorbent at 25 °C and pH 5. The adsorption kinetics followed a pseudo second order model. The Freundlich model provided the best fit to the adsorption data. The maximum adsorption capacity was 11 mg/g of coal.

KEYWORDS: mesocarp Coconut; charcoal; methylene blue dye; adsorption.

1. INTRODUÇÃO.

O desenvolvimento das atividades industriais e agrícolas das últimas décadas tem sido um dos principais responsáveis pela contaminação do meio ambiente, seja devido à negligência do tratamento dos seus efluentes ou mesmo por acidentes cada vez mais frequentes. A preocupação com a preservação do meio ambiente faz com que cresça a busca por tecnologias que possam ser

utilizadas para a eliminação de contaminantes em efluentes aquosos. A adsorção surge como uma alternativa de baixo custo para a remoção de diversos poluentes orgânicos e inorgânicos presentes na água (Sanghi *et al.*, 2002). Dentre os materiais mais empregados na adsorção destaca-se o carvão ativado, que apresenta excelentes características adsorventes, sendo usado em uma grande variedade de processos tais como filtração,



purificação, desodorização, separação e estocagem de gases.

A casca do coco verde é considerada um biomaterial por ser procedente de uma fonte renovável, que é transformada em um novo produto com várias aplicações tecnológicas. Embora utilizada em outras áreas (Araújo *et al.*, 2004; Rosa *et al.*, 2004). De acordo com Nogueira e Lora (2000), esta biomassa possui um alto poder calorífico de aproximadamente 5.500 kcal/kg, sendo utilizada na produção de carvão, devido à composição elementar (carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, enxofre entre outros elementos). O resíduo sólido da pirólise rápida do mesocarpo do coco verde (carvão vegetal) é um material promissor como bioadsorvente, tendo sido usado na remoção de metais pesados, corantes.

No presente estudo, o carvão proveniente da pirólise do mesocarpo do coco verde foi usado como adsorvente para a remoção do corante azul de metileno em solução aquosa. O azul de metileno foi escolhido como adsorvato devido à sua facilidade de manuseio e de análise por espectrofotometria no UV-Vis, além de ser bastante relatado na literatura. Foram avaliados os efeitos do tempo de contato, dosagem de adsorvente, concentração inicial de corante, pH e temperatura na capacidade de remoção do azul de metileno.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Pré-tratamento do carvão de coco verde.

No presente estudo o adsorvente foi obtido através do processo de pirólise rápida do mesocarpo do coco verde. O material passou por uma etapa inicial de maceração para diminuir a sua granulometria e em seguida foi lavado com água destilada em banho de ultrassom por 90 minutos. Repetiu-se esta lavagem por três vezes. Em seguida, lavou-se o material com diclorometano (Vetec) em banho de ultrassom por 30 minutos. O material filtrado foi colocado em estufa a 100 °C por 2 horas. A amostra foi armazenada em frasco de vidro tampado.

2.2. Solução de azul de metileno

O corante azul de metileno (C₁₆H₁₈ClN₃S da FMAIA) é um heteropoliaromático catiônico, cujas características são apresentadas na Tabela 1. Foi preparada uma solução mãe aquosa de 100 mg/L

de azul de metileno, a qual foi diluída para concentrações entre 2-12 mg/L.

Tabela 1. Características do corante azul de metileno.

Fórmula química	Massa Molar	λ_{\max}	ϵ
	g/mol	nm	L/mol cm
	374	665	8,4x10 ⁴

2.3. Estudo da Adsorção

Toda a solução de azul de metileno foi preparada com água destilada, para obtenção de uma solução estoque de 100 mg/L. Ensaios de adsorção foram realizados por adição de uma quantidade fixa de adsorvente (0,01 g) a uma série de frascos ambar de 30 mL com 10 mL de soluções. Os frascos ambar contendo as amostras foram tampados e colocados em um *shaker* com um controle de temperatura e agitadas a 125 rpm. Os frascos foram retirados em intervalos de tempo distintos. O efeito do pH foi investigada à temperatura de 25 °C e concentração inicial de 10 mg/L. ajustes de pH foram feitas utilizando soluções de 0,1 M NaOH e 0,1 M de HCl, aferindo-se com um pHmetro W3B BEL ENGINEERING com um eletrodo combinado de pH.

O acompanhamento dos experimentos de adsorção do corante foi feito em um espectrofotômetro UV/Vis (Shimadzu UV/vis 1601). Foram feitas curvas de calibração baseadas na Lei de Beer-Lambert relacionando a absorbância à concentração do corante. Foram realizadas réplicas de todos os experimentos para obter o erro. Antes da análise, os frascos foram removidos do shaker e colocados na centrífuga por 10 min para separação do carvão, o sobrenadante foi retirado, filtrado e inserido numa cubeta de vidro. As análises foram feitas no comprimento de onda de 665 nm.

A quantidade de corante no estado de equilíbrio q_e (mg/g) em carvão foi calculada a partir da seguinte equação:

$$q_e = (C_o - C_{eq}) * V / m \quad (1)$$

onde C_o e C_{eq} (mg/L) são as concentrações inicial e no equilíbrio, respectivamente, V o volume da solução (L) e m é a massa de adsorvente (g).



3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Efeito da massa de adsorvente

Nesse estudo foi analisada a variação de remoção do efluente aquoso em diferentes massas de adsorvente, na solução a dosagem do adsorvente é considerada um fator importante porque determina a capacidade de um adsorvente para uma dada concentração inicial do azul de metileno. Feito experimento foi determinado a massa de 0,01 g (1,0 g/L), conforme na Tabela 2.

Tabela 2. Dosagem do adsorvente.

Dosagem adsorvente (g/L)	Percentual Adsorção (%)
0,25	76,91
1,04	84,44
2,03	86,19

De acordo com os dados da Tabela 2, decidiu-se que a dosagem de adsorvente a ser utilizada seria de 1,0 g/L devido ao seu percentual de adsorção ser similar àquele com 2,0 g/L. Dessa forma utiliza-se menor quantidade de adsorvente.

3.2. Capacidade de Adsorção

A capacidade de adsorção do carvão no equilíbrio aumentou com a concentração inicial de corante até 10 mg/L, tal como é mostrado na Figura 1. Ao utilizar a concentração inicial de 12 mg/L de corante houve redução da adsorção de equilíbrio provavelmente por saturação dos sítios do adsorvente. Neste estudo, o tempo de equilíbrio foi alcançado em torno de 20 minutos. O processo apresentou uma eficiência de remoção de 85%, a remoção rápida do adsorbato e o alcance de equilíbrio em um período curto de tempo são uma das indicações que os adsorventes são eficientes e também possibilita que o tratamento de efluente seja mais econômico.

3.3. Cinética de Adsorção

Existem diversos modelos cinéticos que permitem descrever o comportamento dos sistemas adsorvente-adsorbato e também explicar o mecanismo que controla o processo de adsorção. Os modelos mais comumente usados são o de pseudo-primeira ordem (LAGERGRÉN, 1898) e o de pseudo-segunda ordem (HO e MCKAY, 1998).

Os dados experimentais deste trabalho foram analisados usando os dois modelos.

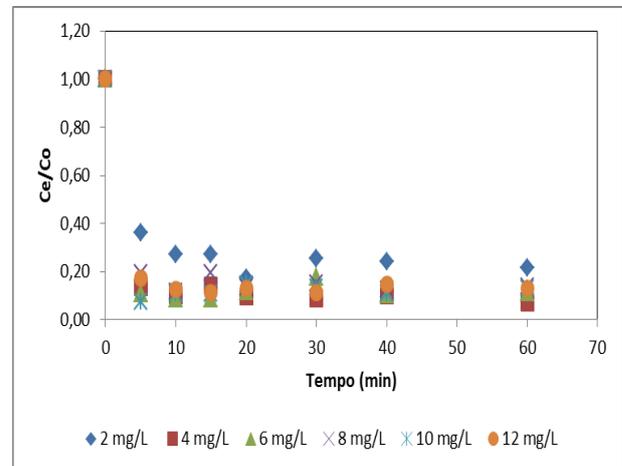


Figura 1. Efeito das diferentes concentrações iniciais na cinética, pH= 5, T = 25°C, t = 60 min.

A constante de velocidade de adsorção foi determinada segundo a equação linearizada de pseudo-primeira ordem:

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{(2,303)} t \quad (2)$$

Onde q_e é a quantidade de corante azul de metileno adsorvido (mg/g) no equilíbrio, q_t é a quantidade de azul de metileno adsorvido (mg/g) ao longo do tempo t (min), e k_1 é a constante de velocidade de adsorção (min^{-1}).

Os valores de k_1 foram calculados a partir da inclinação da reta do gráfico de $\log (q_e - q_t)$ versus t para diferentes concentrações iniciais de azul de metileno a 25 °C como mostrado na Figura 2.

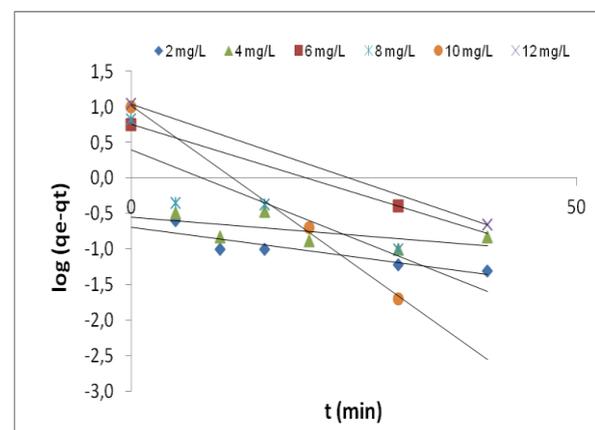


Figura 2. Cinética de pseudo-primeira ordem para adsorção do azul de metileno a várias concentrações iniciais.



O modelo de pseudo-segunda ordem é expresso pela equação:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3)$$

Sendo q_e a quantidade de azul de metileno adsorvido (mg/g) no equilíbrio, q_t é a quantidade de azul de metileno adsorvido (mg/g) ao longo do tempo t (min), e k_2 é a constante de velocidade de adsorção de segunda ordem (g/(mg min)). A Figura 3 apresenta o ajuste deste modelo aos dados experimentais, e pode-se observar que este ajuste foi melhor do que no modelo de pseudo-primeira ordem.

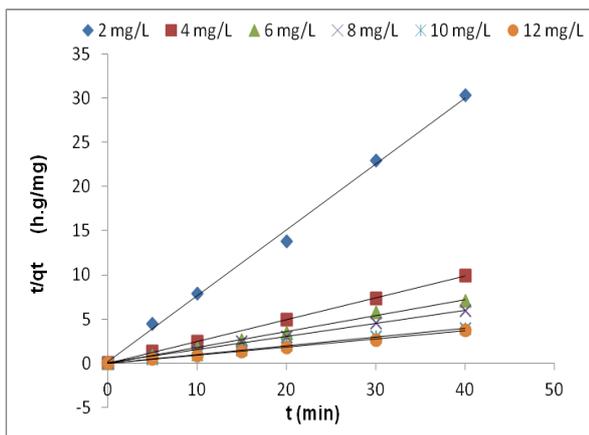


Figura 3. Cinética de pseudo-segunda ordem para adsorção do corante de azul de metileno a várias concentrações iniciais.

Os parâmetros cinéticos do processo de adsorção do corante azul de metileno foram obtidos a partir da regressão linear dos gráficos de cada modelo. Na Tabela 3 apresentam-se os valores dos parâmetros cinéticos bem como os coeficientes de regressão para cada modelo. Os valores de q_e determinados experimentalmente após 60 minutos de adsorção também são mostrados para serem comparados com os q_e estimados nos modelos cinéticos de 1° e 2° ordem.

A avaliação quantitativa dos modelos foi realizada pela comparação dos coeficientes de correlação R^2 . Os valores de R_2^2 foram maiores que R_1^2 para o sistema corante azul de metileno/carvão, confirmando que o processo de adsorção se ajusta melhor ao mecanismo de pseudo-segunda ordem para o adsorvente. O melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem foi também confirmado pela proximidade entre os valores de q_e determinado experimentalmente ($q_e \text{ exp.}$) com os valores de q_e calculados ($q_e \text{ calculado}$) pelos modelos conforme Tabela 3.

3.4. Isoterma de Adsorção

A quantidade de azul de metileno adsorvida a 25 °C aumentou com o aumento da concentração inicial, conforme mostra a Figura 4. No início os íons de corante foram absorvidos pela superfície do carvão e a taxa de adsorção nesse experimento foi considerada rápida. Foram avaliados os modelos de isoterma de Langmuir e de Freundlich, descritos nas equações (4) e (5).

Tabela 3. Parâmetros cinéticos para a remoção do corante Azul de Metileno sobre o carvão, a diferentes concentrações iniciais. Condições: temperatura = 25 °C, dose de adsorvente = 1 g/L.

C_0 (mg/L ⁻¹)	q_e exp. (mg/g)	Modelo Cinético de 1° Ordem			Modelo Cinético de 2° Ordem		
		k_1 (h ⁻¹)	q_e calculado (mg/g)	R_1^2	k_2 (g/mg min)	q_e calculado (mg/g)	R_2^2
2	1,37	0,038	4,91	0,804	3,974	1,34	0,996
4	4,2	0,023	0,28	0,357	3,458	4,08	0,999
6	5,64	0,088	5,64	0,385	-0,768	5,53	0,995
8	6,63	0,114	2,5	0,749	0,498	6,68	0,996
10	9,94	0,205	10,45	0,998	-	10,06	0,992
12	11,03	0,425	11,03	0,459	0,859	10,95	0,999

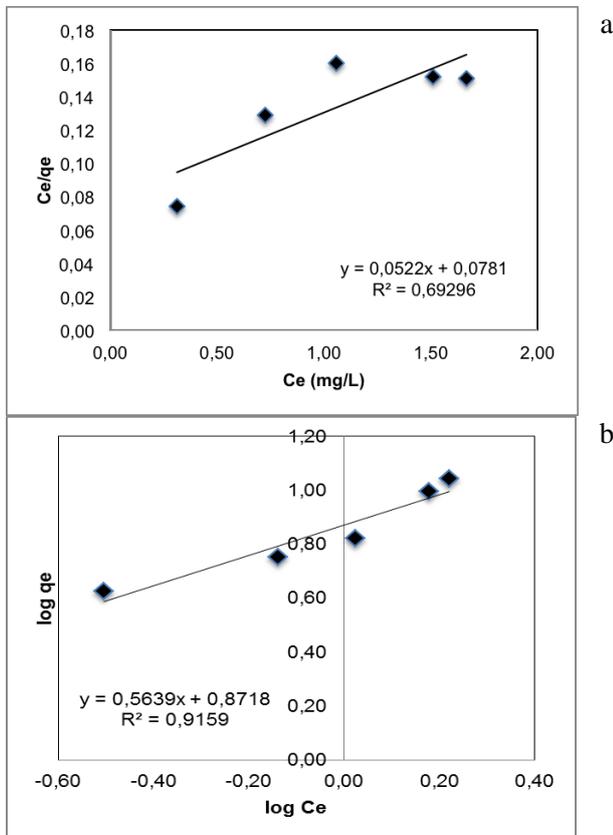


Figura 4. Isotherma de adsorção de Langmuir (a) e de Freundlich (b) para o azul de metileno sobre carvão de coco verde. T = 25 °C, pH = 5, t = 40 min.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L b} + \frac{1}{b} C_e \quad (4)$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5)$$

onde C_e (mg/L) é a concentração de equilíbrio do adsorvato, q_e é a quantidade de corante adsorvido (mg/g) no equilíbrio, b é a capacidade de monocamada do adsorvente (mg/g) e K_L é a constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir (L/mg) relacionada à intensidade do processo de adsorção. O gráfico de C_e/q_e versus q_e nos dá os valores de b e K_L a partir dos coeficientes angular e linear da reta, respectivamente.

Na equação (5), K_F (mg/(g(mg/l)^{1/n})) e n são as constantes da isoterma de Freundlich. K_F é uma constante relacionada à energia de ligação e pode ser definida como um coeficiente de adsorção ou de distribuição que descreve a quantidade de corante adsorvido sobre o adsorvente por unidade

de concentração de equilíbrio. A inclinação $1/n$ mede a intensidade de adsorção ou a heterogeneidade da superfície. Quando esta fração é menor que 1, a adsorção ocorre em sítios de igual energia como na isoterma de Langmuir e a adsorção é favorável. Valores de $1/n$ maiores que 1 indicam que a interação entre o adsorvente e o adsorvato é mais forte e a adsorção torna-se mais difícil enquanto o adsorvato se acumula (FEBRIANTO, 2009).

A Tabela 4 apresenta os parâmetros das isothermas de Langmuir e de Freundlich determinados por regressão linear, bem como os respectivos coeficientes de correlação, R^2 . Neste trabalho, o modelo de Freundlich foi o que melhor se ajustou aos dados. Isto indica que houve formação de multicamadas de moléculas de soluto sobre a superfície do adsorvente e que a afinidade de adsorção aumentou com o aumento da concentração do adsorvato até a saturação.

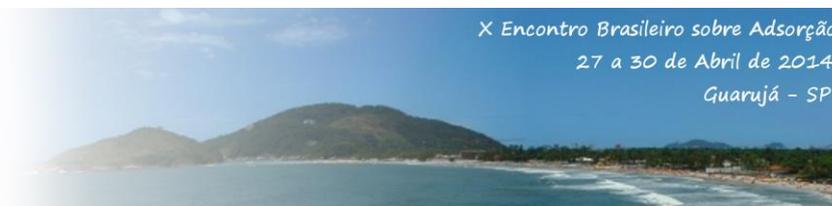
Tabela 4. Parâmetros de adsorção das isothermas de Langmuir e Freundlich calculados para a adsorção do azul de metileno em carvão de coco verde.

Isothermas	Constantes		R^2
	K_L (L/mg)	b (mg/g)	
Langmuir	0,6684	19,16	0,693
	K_F (mg/g(mg/L) ^{1/n})	1/n	
Freundlich	7,4439	0,56	0,916

4. CONCLUSÕES

O carvão proveniente da pirólise mostrou-se um material adsorvente eficaz e de baixo custo, para utilização na remoção de corante têxtil em solução aquosa. O modelo de pseudo-segunda ordem representou melhor os dados cinéticos para o adsorvente em estudo. A isoterma de adsorção Freundlich descreveu melhor os dados de adsorção para o carvão.

5. REFERÊNCIAS



BUCHANAN J. G.; H. Z., B. S. Thyagarajan. Sable in Selective Organic Transformations, , Ed.; Wiley Interscience, New York, v. 2, p. 1-95, 1972.

CORTEZ, L.A.B.; LORA, E.S. Biomassa para energia. Ed. Da Unicamp, Campinas – SP, Brasil, 2006.

DUTRA, F. H. Tese de Doutorado, UFRGS, 1995.

EL-SAYED G.O. Removal of Methylene Blue and Crystal Violet from Aqueous Solutions by Palm Kernel Fiber, *Desalination*, v 272, p. 225-232, 2011.

FEBRIANTO, J.; KOSASIH, AN.; SUNARSO, J.; JU, YH.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies, *Journal of Hazardous Materials*, v. 162, p. 616-620, 2009.

HAN R., WANG Y.F., HAN P., SHI J., YANG J., LU Y.S. Removal of methylene blue from aqueous solution by chaff in batch mode, *J. Hazard. Mater.* B137, p. 550–557, 2006.

HASLAM E.; SHIKIMIC. Acid Metabolism and Metabolites, *John Wiley & Sons*, New York, 1993.

HO, Y. S., MCKAY, G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents, *Process Safety and Environmental Protection*, *Chemical Engineering Journal*, v. 76B, p. 332-340, 1998a.

HO, Y. S., MCKAY, G. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood, *Process Safety and Environmental Protection*, *Chemical Engineering Journal*, v. 76B, p. 183-191, 1998b.

HO, Y. S., MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat, *Chemical Engineering Journal*, v.70, p. 115-124, 1998c.

HO, Y. S., MCKAY, G. The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 76, p. 822-827, 1998d.

KARAGZ, S.; TAY T.; UCAR, S.; ERDEM, M. Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption, *Bioresour. Technol*, v 99, p.6214–6222, 2008.

KAVITHA D.; NAMASIVAYAM C. Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon, *Bioresour. Technol*, v 98, p. 14–21, 2007.

LAGERGREN, S. Theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kunliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*, v. 24 (4): p.39, 1998.

LING R.; YOSHIDA M.; MARIANO P.S. Exploratory Investigations Probing a Preparatively Versatile, Pyridinium Salt Photoelectrocyclization-Solvolytic Aziridine Ring Opening Sequence. *J. Org. Chem.*, v. 61, p. 4439, 1996.

LYLE, F. R. U.S. Patent 5 973 257, *Chem*, 1985.

NOGUEIRA, L.A.H.; LORA, E.S.S. Dentro energia: fundamentos e aplicações. Brasília, DF: ANEEL – Agência Nacional de Energia Elétrica, p.144, 2000.

ROSA, M.F.; ARAÚJO, A.M.; CRISÓSTOMO, L.A.; FIGUEIREDO, M.C.B.; CUNHA, E.A. Avaliação do potencial de aproveitamento do líquido da casca de coco verde. In: *Encontro de iniciação científica da Embrapa Agroindústria Tropical*, Fortaleza, 2004.

SANGUI, R.; Bhattacharya. Review on decolorisation of aqueous dye solutions by low cost adsorbents. *Color. Technol.* v. 118, p. 256-269, 2002.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, à Universidade Tiradentes-Unit e ao Instituto de Tecnologia e Pesquisa pelo apoio financeiro e infraestrutura.