

USO DE ENDOCARPO DE COCO (*Cocos nucifera* L.) NA SÍNTESE DE CARVÃO ATIVADO VISANDO À ADSORÇÃO DE CO₂

Paulo Cardozo Carvalho Araújo¹
Degival Rodrigues Gonçalves Júnior²
Michel Franklin dos Santos³
Edilson de Jesus Santos⁴
José Jailton Marques⁵

^{1,2,3,4} Laboratório de Química Industrial, UFS, São Cristóvão – Sergipe, Brasil,
paulo.cardozo.qi@hotmail.com.br

⁵ Laboratório de Controle da Poluição Ambiental, UFS, São Cristóvão – Sergipe, Brasil,
jjailton@uol.com.br

Introdução

Há um consenso mundial de que uma das maiores problemáticas ambientais na atualidade, a qual vem chamando bastante a atenção de pesquisadores e órgãos ambientais, é a elevada concentração de gases de efeito estufa na atmosfera terrestre. O efeito deste agravante, manifesta-se na alteração de condições de equilíbrio da natureza, contribuindo com o fenômeno de efeito estufa, cuja preocupante consequência é o aumento da temperatura global.

Segundo a Agência Internacional de Energia (IEA, 2006), o agravamento desse preocupante cenário dá-se, principalmente, pelo crescimento das emissões de gases de efeito estufa, principalmente o dióxido de carbono (CO₂) e o metano (CH₄), originados majoritariamente da grande e diversificada atividade industrial e agroindustrial, bem como da queima de combustíveis fósseis para geração de energia, com o intuito de atender às necessidades da crescente demanda antrópica

O processo de captura e sequestro de CO₂ pode ser realizado por diversas técnicas, porém, a que se destaca do ponto de vista eficiência/viabilidade econômica, é a adsorção. O princípio da captura de CO₂ por adsorção baseia-se na acomodação preferencial deste gás sobre a superfície porosa do adsorvente. Por se tratar de um processo que acontece na interface sólida, a escolha do adsorvente adequado e com seletividade para o dióxido de carbono, consiste em um dos principais fatores para se obter uma boa captura (MOHAMMAD et al., 2014).

O carvão ativado é um material que pode ser utilizado em diversos processos. O extensivo uso como adsorvente se deve à sua alta porosidade, grande área superficial, elevada capacidade de interação com várias substâncias e facilidade de empacotamento em leito fixo.

A síntese do carvão ativado pode ser realizada de forma sustentável a partir de uma variedade de matérias-primas naturais ricas em lignocelulose, que apresenta vantagens em relação às matérias-primas de origem petroquímica, pois favorecem a diminuição das emissões de gases de efeito estufa e de gases ácidos (ARENA et al., 2016).

Devido à grande disponibilidade na natureza, o carvão ativado de origem natural geralmente é obtido a partir do reaproveitamento de resíduos agrícolas, agroindustriais e rejeitos domésticos, dentre os mais utilizados destacam-se a casca de coco, microalgas e caroços de frutas, apresentando-se bastante eficiente na remoção de poluentes de correntes fluidas (EL-GENDY et al., 2015).

A biomassa oriunda do coco tem-se demonstrado uma fonte promissora para o reaproveitamento em vários setores econômicos, haja vista que o coco (*Cocos nucifera* L.) é um dos frutos mais cultivados no mundo e atualmente, o Brasil é o quarto maior produtor mundial, com uma produção aproximada de 2,8 milhões de toneladas/ano, em uma área colhida de 257 mil ha de coqueiros, sendo que Sergipe destaca-se nacionalmente com a terceira maior produção de coco do país (JESUS JÚNIOR et al., 2013). Este cenário é favorecido pelas condições climáticas do Nordeste, que detém cerca de 70 % do cultivo de coqueiros no país, principalmente em áreas do litoral e dos Tabuleiros Costeiros.

Mesmo sendo a maior região produtora de coco no Brasil, o Nordeste possui pouco desenvolvimento tecnológico para o reaproveitamento dos resíduos gerados pelo consumo de coco. De

acordo com Mattos et al. (2011), a maior quantidade de resíduos do coco provém da casca, que representa aproximadamente 80 % do peso bruto do fruto. Os resíduos são frequentemente descartados em aterros ou lixões, que devido à decomposição da matéria orgânica, produzem metano, além de favorecer a proliferação de microrganismos patogênicos.

Diante disto, este trabalho propõe uma alternativa no reaproveitamento dos resíduos do endocarpo de coco (*Cocos nucifera L.*), através da sua utilização como matéria-prima na síntese do carvão ativado, objetivando a captura de CO₂ presente em correntes gasosas, por meio da adsorção em leito fixo.

Material e Métodos

Síntese do Carvão Ativado

O carvão ativado foi sintetizado a partir da casca do endocarpo de coco (*Cocos nucifera L.*), fornecida por padarias e indústrias de processamento no Estado de Sergipe, coletada entre setembro de 2016 e janeiro de 2017. Inicialmente, a matéria-prima foi lavada em água corrente para a retirada de excessos da polpa e fibra, em seguida, triturada e seca em estufa a 80°C durante 1 h para desinfecção. Na etapa de impregnação, utilizou-se o ácido ortofosfórico a 85% (agente ativante), na proporção de 1:3 (200 g de casca para aproximadamente 300 mL de ácido). A mistura foi aquecida a 80°C durante 60 minutos, sob agitação, a fim de facilitar a modificação química decorrente da ação do agente ativante. Por fim, a mistura foi filtrada e seca em estufa a 80°C, no período de 24 h, para a eliminação do excesso de ácido.

A carbonização foi realizada em forno de calcinação, durante 1 h, sob atmosfera inerte de N₂, com fluxo de 1,0 L min⁻¹, a 700°C e rampa de temperatura de 25°C.min⁻¹. Após este processo, o carvão sintetizado foi lavado com água até pH constante e seco em estufa durante 2 h à 105°C.

Caracterização do carvão ativado

A determinação dos grupos ácidos e básicos presentes no carvão foi realizada a partir da metodologia proposta por Bohem (1994), que consiste em um método titulométrico no qual os grupos ácidos reagem com diferentes bases numa típica reação de neutralização. Foram pesadas amostras de 0,25 g de carvão em erlenmeyers de 0,25 L, nos quais foram adicionados, respectivamente, 0,05 L de: NaOH (0,1 mol L⁻¹), NaHCO₃ (0,1 mol L⁻¹), Na₂CO₃ (0,05 mol L⁻¹) e HCl (0,1 mol L⁻¹), submetidas à agitação durante 24 h. Após este período, adicionou-se HCl e indicador fenolftaleína em alíquotas contendo as soluções de NaOH, NaHCO₃ e Na₂CO₃, uma alíquota contendo a solução inicial de HCl foi retirada e titulada com NaOH para a determinação dos grupos básicos, preparou-se também o branco para cada amostra. A quantidade de grupos ácidos e básicos, expressa em miliequivalente-grama (meq g⁻¹), foi determinada considerando-se a diferença do volume de NaOH consumida na titulação da alíquota e o volume do mesmo reagente utilizado no teste do branco, divididos pela massa utilizada de carvão ativado, a partir da Equação 1.

$$m_{eq} = V_t \frac{N_b (V_{am} - V_b)}{V_{al}} \times \frac{1}{m_{carvão}} \quad (1)$$

Sendo: meq = quantidade de grupos básicos, carboxílicos, lactonados e fenólicos (meq g⁻¹); V_t = volume total da solução (mL); N_b = concentração inicial de NaOH (N); V_{am} - V_b = diferença dos volumes gastos de NaOH na titulação da amostra e do branco (mL); V_{al} = volume da alíquota (mL).

A análise da estrutura porosa do carvão ativado, antes e após a adsorção, foi obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras foram preparadas sobre placa de alumínio, com abas adesivas de carbono dupla face, cobertas a vácuo com uma camada fina de ouro e analisadas em um microscópio eletrônico de varredura de marca Jeol Carry Scope JCM-5700, na resolução de 10 μm e 5 kV de voltagem do feixe.

Experimentos de adsorção

A adsorção de CO₂ foi conduzida em leito fixo, no qual avaliou-se o tempo em que ocorre o equilíbrio. Foram utilizados o carvão ativado obtido a partir do endocarpo do coco (*Cocos nucifera L.*) e o carvão ativado comercial (Dinâmica). Os dados cinéticos foram obtidos pressurizando-se de forma estática uma coluna de leito fixo de 2 cm de diâmetro interno, 25 cm de altura e volume interno de 138,54 cm³, contendo 2,0 g de carvão ativado em contato com o CO₂, cuja quantidade foi determinada a partir da pressão inicial de 3,0 bar à temperatura constante de 24°C. O monitoramento da queda de pressão do sistema foi realizado via placa de aquisição de dados marca National, modelo USB-6008, com programação ajustada em uma leitura por segundo, com precisão de 10⁻⁴ bar

Resultados e Discussão

Os ensaios de caracterização e os testes cinéticos realizados com o carvão ativado sintetizado a partir do endocarpo do coco produziram os resultados apresentados a seguir, como parte de um trabalho de pesquisa mais amplo que se encontra em desenvolvimento, visando à obtenção de um material adsorvente para captura e sequestro de CO₂, bem como o aperfeiçoamento da técnica de caracterização cinética e obtenção de isotermas (em desenvolvimento), baseado na aquisição de dados em tempo real

Propriedades químicas e morfológicas

A Tabela 1 mostra os resultados obtidos na caracterização do carvão ativado quanto ao caráter ácido-base da sua superfície, bem como para o pH. Observa-se que há a predominância de grupos ácidos fortes, pKa < 5,0 (ácidos carboxílicos) e fracos, pKa > 10 (fenólicos), favorecidos pela ativação com o H₃PO₄, que contribui para a oxidação da superfície do carvão ativado (PUZIY et al., 2007). Este fato é evidenciado pelo pH 2,10, confirmando-se a presença de ácidos fortes em sua estrutura.

Tabela 1. Características ácido-base da superfície do carvão ativado

Ácidos carboxílicos (meq g ⁻¹)	Lactonas (meq g ⁻¹)	Fenóis (meq g ⁻¹)	Total de grupos ácidos (meq g ⁻¹)	Total de grupos básicos (meq g ⁻¹)	pH
0,3848	0,2886	0,4008	1,0742	0,1603	2,10

As imagens obtidas por MEV, antes e após a adsorção do CO₂, são mostradas na Figura 1a-b, respectivamente. A Figura 1a mostra que a superfície do carvão ativado é formada por estruturas hexagonais, heterogêneas, apresentando cavidades, rachaduras e partículas de diversos tamanhos inseridas nos poros. Na Figura 1b, observa-se a modificação na morfologia do carvão ativado ocasionada pelo preenchimento dos poros e pela formação de múltiplas camadas, devido adsorção do CO₂.

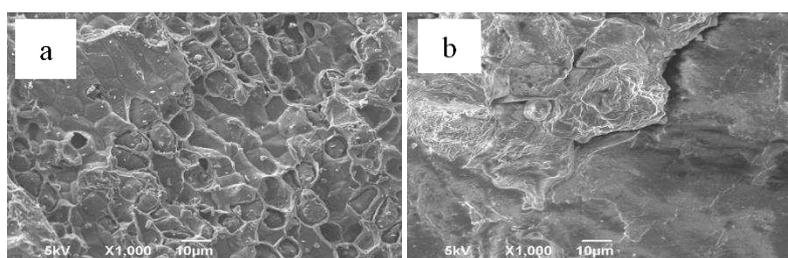


Figura 1. Micrografias do carvão ativado sintetizado antes (a) e após (b) a adsorção de CO₂.

Testes cinéticos

Os testes cinéticos da adsorção do CO₂ pelo carvão ativado obtido do endocarpo do coco e pelo carvão ativado comercial são apresentados na Figura 2.

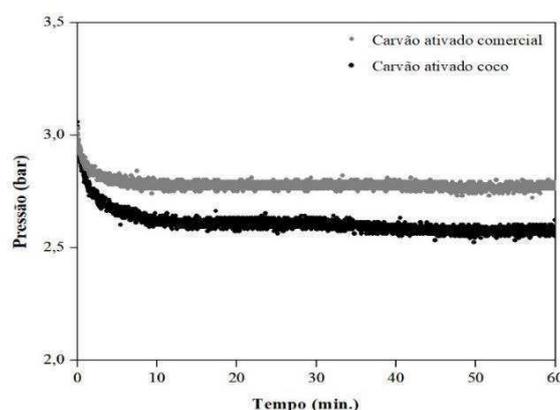


Figura 2. Curvas cinéticas do carvão ativado sintetizado e do carvão ativado comercial.

O tempo de equilíbrio para o carvão ativado comercial foi de aproximadamente 6,5 min, reduzindo a pressão inicial do sistema em leito fixo de 3 para 2,7808 bar. Já o carvão ativado do endocarpo do coco apresentou uma adsorção mais lenta, com tempo de equilíbrio de 33 min e pressão final de 2,5721 bar, capaz de proporcionar maior capacidade de adsorção de CO₂ que o concorrente comercial, provavelmente decorrente de maior porosidade e formação química.

Conclusão

A casca do coco seco, matéria-prima disponível em abundância no Estado de Sergipe, demonstrou ser fonte promissora na síntese do carvão ativado. O adsorvente foi capaz de adsorver o dióxido de carbono em quantidades superiores ao carvão ativado comercial. A sua estrutura porosa e a concentração de grupos ácidos influenciaram significativamente nas interações adsorbato-adsorvente. Portanto, tais resultados motivam o desenvolvimento de estudos mais aprofundados (estudos cinéticos e isotermas de adsorção), indispensáveis para avaliar a viabilidade da utilização do adsorvente.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES, à FAPITEC e ao CNPq pelo apoio financeiro e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PEQ/UFS).

Referências

- ARENA, N., LEE, J.; CLIFT, R. Life Cycle Assessment of activated carbon production from coconut shells. *Journal of Cleaner Production*, v.125, p.68-77. 2016.
- BOEHM, H. P. Surface Oxides on Carbon and Their Analysis: A Critical Assessment. *Carbon*, v.40, p.145-149. 2002.
- EL-GENDY, N. S., EL-SALAMONY, R. A., AMR, S. S. A.; NASSAR, H. N. Statistical optimization of Basic Blue 41 dye biosorption by *Saccharomyces cerevisiae* spent waste biomass and photo-catalytic regeneration using acid TiO₂ hydrosol. *Journal of Water Process Engineering*, v.6, p.193-202. 2015.
- IEA. INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. Energy technology perspectives 2006: scenarios & strategies to 2050. Paris: Stedi Media. 2006.
- JESUS JÚNIOR, L. A., TOMMASI, A. C., DE OLIVEIRA JÚNIOR, A. M.; RUSSO, S. L. Análise da produção de coco no estado de Sergipe frente ao crescimento da cultura no Nordeste e no Brasil. v.3. 2013.
- MATTOS, A. L. A., et al. Beneficiamento da casca de coco verde. *Embrapa Agroindústria Tropical*. 2011. Disponível em: http://www.ceinfo.cnpat.embrapa.br/arquivos/artigo_3830.pdf
- MOHAMMAD, S., MANSOOREH S., MARYAM T. R.; REZA S. Carbon Dioxide Separation from Flue Gases: A Technological Review Emphasizing Reduction in Greenhouse Gas Emissions. *The Scientific World Journal*. 2014.
- PUZIY, A. M., PADDUBNAYA, O. I., MARTÍNEZ-ALONSO, A., CASTRO-MUÑIZ, A. SUÁREZ-GARCÍA, F., TASCÓN, J. M. D. Oxygen and phosphorus enriched carbons from lignocellulosic material. *Carbon*, v.45, p.1941-1950. 2007.