

EFEITO DA GRANULOMETRIA DA FIBRA DE COCO VERDE NA ADSORÇÃO DE COMPOSTOS PROVENIENTES DO PETRÓLEO

Isadora Barreto Coutinho¹; Inês Aparecida Santana²; Antonia Miwa Iguti³

¹ Aluna de Iniciação Científica da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT);

²Colaboradora da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT);

³ Professora da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT).

Resumo. O projeto foi movido pelo interesse em propor uma alternativa para dois grandes problemas ambientais. Um deles se refere à elevada quantidade de resíduos gerados pelo consumo de água de coco verde no Brasil e o outro, diz respeito à contaminação do solo e águas subterrâneas por compostos provenientes da gasolina, decorrente do vazamento de combustíveis em postos de distribuição. Tendo isto em vista, teve-se a ideia de aproveitar a fibra de coco verde utilizando-a como adsorvente de compostos derivados do petróleo, especificamente neste trabalho, o benzeno e o tolueno. Para isso, avaliou-se em escala laboratorial a influência da granulometria da fibra na adsorção destes compostos. A classificação das fibras foi realizada em peneiras conforme as seguintes granulometrias: <0,212 mm; 0,212-0,425 mm; 0,425-0,600 mm; 0,600-0,850 mm e 0,850-1,00 mm, sendo que predominaram as duas faixas granulométricas inferiores (< 0,425 mm, com 69%). Os resultados mostraram que a fibra apresentou boa capacidade de adsorção de benzeno (> 95 %) não apresentando diferença significativa entre as granulometrias. Quanto ao tolueno, a adsorção mostrou-se significativamente menor na granulometria entre 0,850 e 1,00 mm, mas igualmente eficiente nas demais.

Introdução

O Brasil possui cerca de 280 mil hectares cultivados com coqueiro, distribuídos em quase todo o território nacional com produção equivalente a 2 bilhões de frutos (Cuenca *et al.*, 2017; IBGE, 2016). Cada fruto apresenta entre 2 e 2,5 kg, dos quais até 70% transforma-se em resíduo volumoso e de lenta decomposição. Dentre estes 2 bilhões de cocos produzidos anualmente, metade é de coco verde destinado à extração da água. Já a outra metade corresponde ao coco seco, sendo que este constitui matéria prima para a produção de derivados que incluem o coco ralado e do leite de coco, dentre outros. O fato é que apenas 10% do resíduo do coco verde é reciclado e, devido aos altos custos do processo de reciclagem, torna-se um problema ambiental (Idoeta, 2014).

Por outro lado, há outra preocupação, ainda mais relevante, que se refere ao bem mais precioso de toda a população mundial: a água. Esta já está sendo considerada, especialmente pela população brasileira, como um recurso natural que pode se esgotar a qualquer momento. O cuidado com a água não se restringe apenas à quantidade, mas abrange também sua qualidade. É nesse sentido que, considerando que o Brasil conta com mais de 39 mil postos de distribuição de combustíveis, já se manifestam preocupações com a possível contaminação de águas subterrâneas decorrente de vazamentos em postos de combustíveis (Oliveira e Loureiro, 1998).

A gasolina é uma mistura complexa de diversos hidrocarbonetos obtidos por destilação e craqueamento do petróleo, sendo estes mais leves quando comparados aos hidrocarbonetos provenientes do óleo diesel (Oliveira e Loureiro, 1998). Por isso, a gasolina possui maior solubilidade e volatilidade além de uma menor viscosidade em relação ao óleo diesel, fatores que lhe conferem uma maior mobilidade no solo, e, portanto, maior impacto no meio ambiente. Os compostos aromáticos estão entre os hidrocarbonetos provenientes da gasolina que causam maior preocupação, em especial, os BTEX, pelo fato de serem os mais solúveis em água e também mais tóxicos quando comparados aos demais (Lopes, 2011). Sua toxicidade deve-se ao fato de essas substâncias serem depressores do sistema nervoso central e por serem

comprovadamente cancerígenas (Silva *et al.*, 2009). Estes compostos, se forem inalados, ingeridos ou até mesmo se ficarem expostos em curtos períodos de tempo, podem ser fatais (FUNDACENTRO, 2012). Dentre os BTEX, o benzeno é o mais tóxico e seu padrão de potabilidade, ou seja, a máxima concentração admitida em água potável é de $5\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Brasil, 2000).

O processo de adsorção é um fenômeno que está relacionado à área superficial do sólido, o adsorvente, sendo a fase gasosa ou líquida denominada adsorbato. Dessa forma, a adsorção consiste na adesão de moléculas à superfície de um sólido (Bezerra, 2017).

O desequilíbrio eletrostático gerado pela irregularidade de uma superfície, em nível molecular, é capaz de gerar um campo de força, ao seu redor, atraindo as moléculas de um fluido em contato com essa superfície por um determinado tempo (Rouquerol *et al.*, 1999).

A adsorção é classificada em química (quimiossorção) ou física (fissisorção), dependendo do tipo de forças envolvidas entre a superfície sólida e o fluido (Bezerra, 2017). A fissisorção é caracterizada pelo envolvimento de forças mais fracas (interações moleculares dipolo permanente, dipolo induzido e ligações de Van Der Waals). A energia gerada neste tipo de adsorção comporta-se como em um fenômeno de condensação, apresentando pequena variação de entalpia, além de ser uma adsorção sempre exotérmica e reversível. Além disso, esta não possui modificação na natureza das espécies envolvidas (Rouquerol *et al.*, 1999).

Por outro lado, a quimiossorção se relaciona com a formação de ligações químicas entre as valências livres do sólido e do adsorbato, alterando a estrutura eletrônica da molécula quimicamente adsorvida, apresentando o calor de adsorção na ordem do calor da reação, tornando a reação extremamente reativa (Bezerra, 2017). Este tipo de adsorção ocorre em altas temperaturas, diferente da fissisorção, podendo ser irreversível (Fogler, 2012).

Contextualizando, o uso da fibra como adsorvente de BTEX presentes na gasolina (Galiango *et al.*, 2015), tornou-se uma combinação capaz de minimizar as consequências de ambos os problemas anteriormente mencionados. Galiango *et al.* (2015) realizaram estudos que comprovaram que a fibra apresenta capacidade de adsorção dessas substâncias monoaromáticas.

Dessa forma, dentro do projeto maior que visa estudar a adsorção dos BTEX - benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, presentes em água contaminada com gasolina, em fibra de coco verde, o objetivo específico deste trabalho foi estudar a influência da granulometria da fibra de coco verde na adsorção do benzeno e do tolueno, em processo contínuo por meio de percolação em coluna.

Material e Métodos

Os cocos verdes, obtidos no mercado local, foram higienizados e perfurados para a retirada da água de coco. Em seguida foram cortados ao meio, obtendo-se a matéria prima propriamente dita, ilustrada na Figura 1.

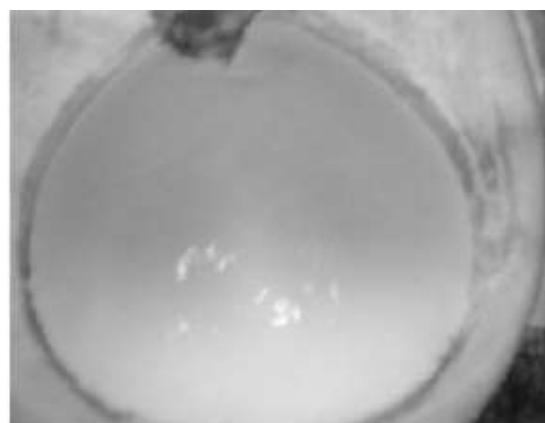


Figura 1 - Coco verde antes da extração da polpa

Após a remoção manual da polpa, fragmentou-se sua casca em triturador de coco verde da marca Trapp, modelo TRC 40 e, em seguida, a fibra obtida foi lavada em água corrente e a secagem foi realizada em estufa com renovação e circulação de ar MA037, por 24 horas. A Figura 2 ilustra as fibras durante e após a secagem.



Figura 2–A) Secagem em bandejas, na estufa. B)Fibras secas, antes da moagem

Após a secagem da fibra, esta foi então moída no Moinho de Facas de marca Splabor e modelo 26934, como mostrado na Figura 3(A). Em seguida, a fibra moída foi tamizada em peneiras padronizadas com o uso de agitação mecânica, sem compressão. A classificação da fibra foi realizada de acordo com as seguintes granulometrias: < 0,212 mm; (0,212-0,425) mm; (0,425-0,600) mm; (0,600-0,850) mm e (0,850-1,00) mm. A Figura 3(B) mostra um exemplo de granulometria da fibra já separada.

O procedimento de fragmentação, lavagem, secagem, moagem e separação foi realizado em triplicata.

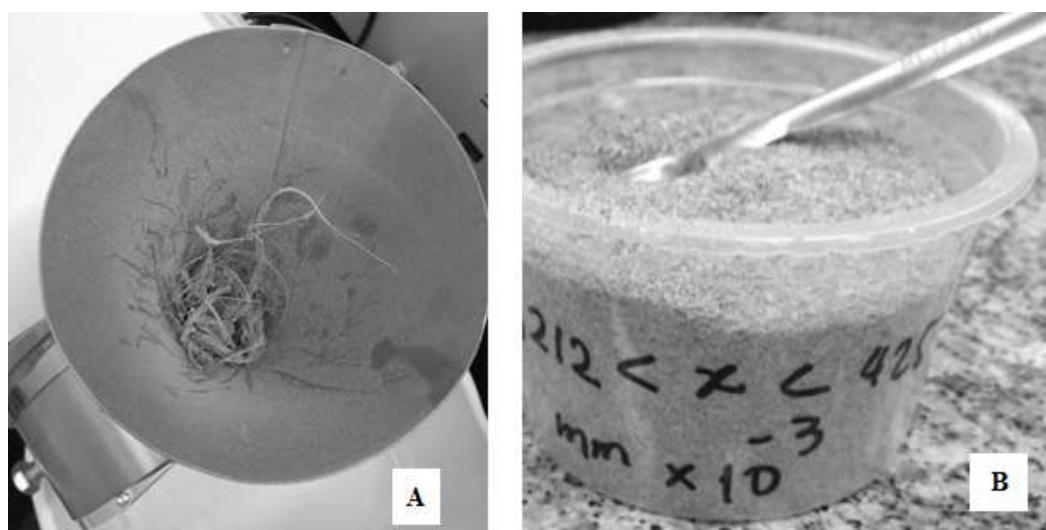


Figura 3-A) Processo de moagem da fibra em moinho de facas B) Fibra de granulometria entre 0,212 e 0,425 mm

Separadas de acordo com as granulometrias, as fibras foram então utilizadas nos ensaios de adsorção do benzeno e do tolueno.

Primeiramente, foram preparadas soluções hidroalcoólicas de benzeno e de tolueno, separadamente, em balões volumétricos de 100 mL. A primeira solução apresentou concentração volumétrica de 27,5 % de etanol e 0,80 g·L⁻¹ de benzeno. Já a segunda, apresentou

$0,47 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de tolueno na mesma concentração de etanol. Cada concentração está próxima a sua solubilidade em água.

A coluna de aço inoxidável, de 270 mm de comprimento e 10 mm de diâmetro interno, foi fixada em um suporte universal, na posição vertical. Foi preenchida com 4 g de fibra e a percolação foi realizada com fluxo ascendente (entrada pela parte inferior e coleta pela parte superior da coluna), para evitar a formação de bolhas no meio das fibras durante o processo. A Figura 4 ilustra o sistema utilizado para os ensaios de adsorção em coluna.

Um volume de 5 mL da solução de benzeno foi aplicado na coluna, em vazão de $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, controlada por bomba de HPLC. Em seguida a coluna foi percolada com água desionizada (Sistema MilliQ – Merck-Millipore). Após descarte do volume morto, realizou-se a coleta de 30 mL de eluato, dos quais 5 mL foram transferidos para um *vial* de 20 mL (vidro para *headspace* com tampa magnética rosqueável contendo septo – Agilent) para posterior análise. Esse processo de aplicação do benzeno e coleta de eluato foi denominado ciclo. Na mesma coluna foram repetidos mais três ciclos. Também foi preparado um controle com 5 mL de solução de benzeno somados a 25 mL de água desionizada. Em seguida, a coluna foi esvaziada para outro ensaio. Portanto, cada ensaio foi constituído de um controle e quatro ciclos.

O procedimento foi utilizado no estudo da adsorção do benzeno e do tolueno, em todas as faixas granulométricas analisadas, em duplicata, sendo que as análises foram realizadas sempre imediatamente após a percolação, ou seja, os eluatos nunca eram armazenados.



Figura 4- Percolação feita através da coluna de aço inox com o auxílio de bomba HPLC

As análises cromatográficas de cada eluato foram realizadas de acordo com a metodologia descrita por Sakata *et al.* (2004), nas seguintes condições: cromatógrafo de marca Agilent, modelo 7890A com CTC PAL ALS (injetor automático por amostragem em *headspace*: incubação a 80°C por 20 min); detector de ionização em chama (FID) a 300°C ; coluna capilar DB-17MS (30 m), 0,25 mm diâmetro interno, filme de 0,25 μm ; temperatura de injetor: 250°C , fluxo de $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, gás de arraste He 6.0; forno: 40°C por 2 min, aquecimento até 65°C a 3°C por min, manutenção a 65°C por 1 min, aquecimento até 120°C a 20°C por min, manutenção por 1 min.

Para a obtenção dos percentuais adsorvidos pela fibra, à área correspondente ao pico do benzeno ou do tolueno no cromatograma do controle (o que não passou pela coluna), foi atribuído o percentual de 100%. As áreas correspondentes aos eluatos do mesmo ensaio (dos quatro ciclos) foram utilizadas para calcular os percentuais adsorvidos.

Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta os rendimentos, em porcentagem mássica, obtidos para cada faixa de granulometria. Observou-se que os maiores rendimentos ocorreram nas duas faixas de menores granulometrias, ou seja, entre 0,212 e 0,425 mm (43 %) e inferiores a 0,212 mm (26 %), perfazendo 69% do total. A predominância dessas granulometrias decorre das características físicas e químicas da fibra e também das condições de moagem.

Tabela 1 - Rendimentos obtidos em cada faixa granulométrica

Especificação peneira (mm)	Rendimento (%)
$x > 1,00$	2,57
$0,850 < x < 1,00$	2,16
$0,600 < x < 0,850$	8,31
$0,425 < x < 0,600$	15,36
$0,212 < x < 0,425$	43,16
Base < 0,212	25,56
TOTAL	97,13

Não foram estudados os comportamentos de adsorção da fibra com granulometrias superiores a 1,00 mm, pela dificuldade de se trabalhar com esses materiais, que se apresentaram na forma de bastões tornando difícil o preenchimento da coluna. Além disso, apresentam área de contato menor em relação às outras granulometrias. A fibra de menor granulometria, como esperado, apresentou a maior compactação na coluna, o que gerou certa dificuldade devido à maior pressão.

No processo de moagem e de separação das partículas observou-se uma perda de quase 3% da massa inicial, considerada aceitável, já que a poeira gerada pela moagem, assim como pequenas partículas que são perdidas durante a manipulação do material são esperadas.

Na Figura 5 estão ilustrados os eluatos após percolação em coluna de aço inox (4 ciclos).



Figura 5 - Eluatos coletados após percolação em coluna de aço inox

As Figuras 6 e 7 apresentam exemplos de cromatogramas do benzeno e do tolueno, respectivamente, obtidos em GC-FID. Correspondem ao controle e a eluatos da coluna contendo fibra com granulometria entre 0,600 e 0,850 mm obtidos nos quatro ciclos.

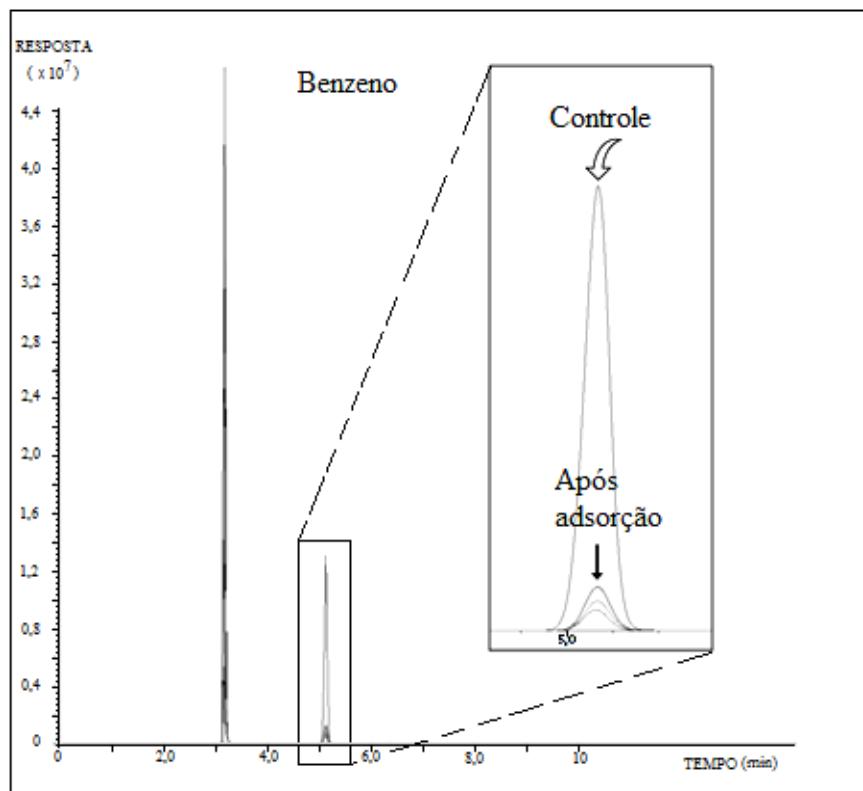


Figura 6 - Cromatograma do benzeno detectado por meio do GC-FID, na granulometria $0,600 < x < 0,850$ mm

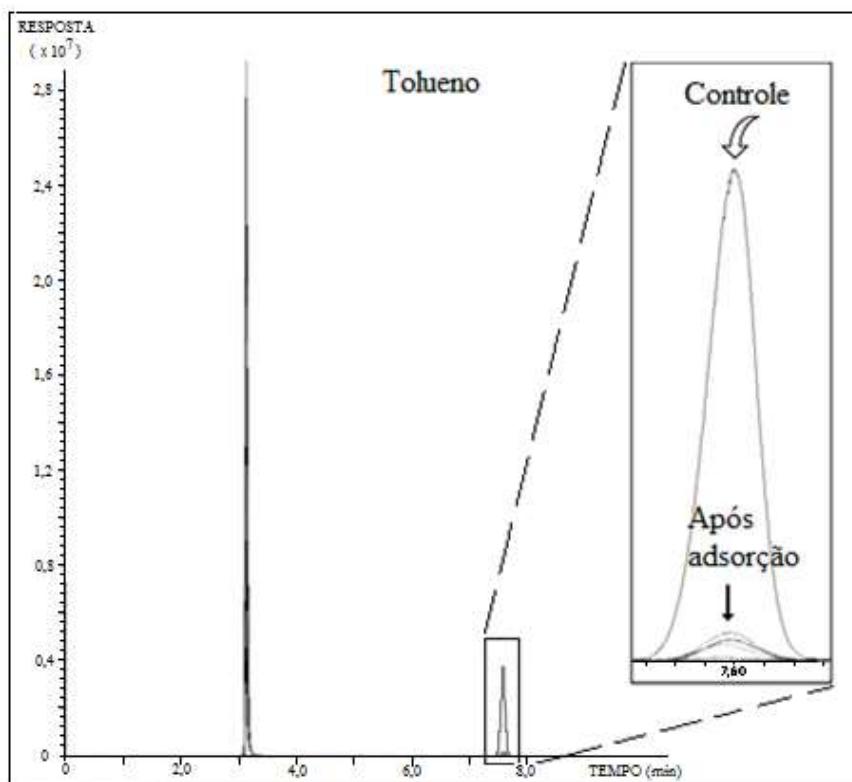


Figura 7 - Cromatograma do tolueno detectado por meio do GC-FID, na granulometria $0,600 < x < 0,850$ mm

Observa-se que os resultados das análises, tanto do benzeno quanto do tolueno, apresentam a área sob a curva do controle muito superior às áreas sob as curvas das substâncias após percolação, indicando a boa capacidade adsorptiva dessas duas substâncias pela fibra.

A pequena diferença observada visualmente entre as áreas correspondentes aos quatro ciclos foi confirmada pela análise de variância (significância de 5%). Os resultados confirmaram que as diferenças não são estatisticamente significativas, para uma mesma granulometria de fibra. Por essa razão, para a análise do efeito da granulometria, os valores de adsorção utilizados foram obtidos por meio do cálculo da média dos quatro ciclos da mesma faixa granulométrica.

A Figura 8 apresenta os resultados comparativos de adsorção de benzeno e de tolueno nas fibras das diferentes granulometrias.

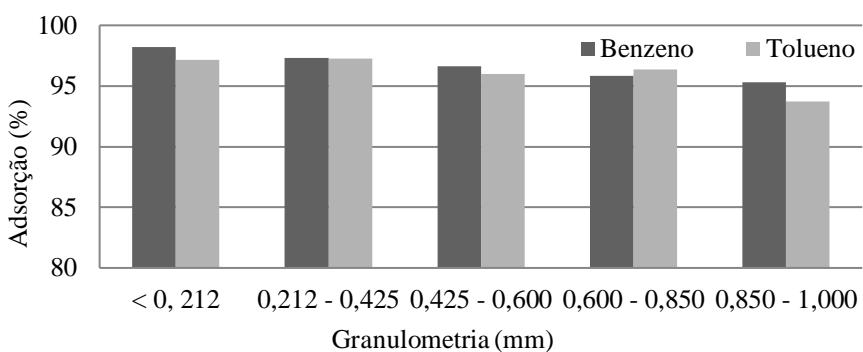


Figura 8 - Efeito da granulometria da fibra do coco verde na adsorção do benzeno e do tolueno

Embora visualmente se observe uma tendência a uma redução na adsorção com o aumento da granulometria, a análise de variância revelou não haver diferença estatisticamente significativa na adsorção do benzeno quando se variou a granulometria da fibra. Entretanto, quanto ao tolueno, a fibra de granulometria entre 0,850 e 1,000 mm apresentou adsorção significativamente menor.

Vale ressaltar que, a princípio, o objetivo do projeto era analisar a adsorção de todos os BTEX pela fibra de coco verde de diferentes granulometrias. Porém, o detector utilizado na separação cromatográfica em fase gasosa foi o FID (Detector por Ionização em Chama), que apresentou uma sensibilidade insuficiente para detecção do etilbenzeno e dos xilenos residuais após adsorção pela fibra. Isso pode ter ocorrido devido ao fato de as solubilidades de ambas as substâncias em água serem extremamente baixas (Tabela 2). A detecção do etilbenzeno e dos xilenos seria possível se a análise fosse realizada por meio de cromatografia em fase gasosa com detecção por meio de espectrômetro de massas (GC-MS).

Tabela 2 - Valores próximos de solubilidade de cada componente em água

Componentes	Solubilidade em água ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
Benzeno	0,73
Tolueno	0,47
Etilbenzeno	0,15
o-xileno	0,20

Fonte: National Institutes of Health – Pubchem - Open Chemistry Database

Bezerra (2017) estudou a remoção de benzeno e de tolueno em solução aquosa por adsorção utilizando carvão ativado (CA) produzido a partir do lodo doméstico, projeto que partiu do mesmo objetivo e mesmo fundamento (adsorção), mas com um adsorvente distinto, também para diminuir a quantidade destes compostos tóxicos no meio ambiente. Entretanto,

com detecção por meio da absorção no UV. Os resultados obtidos por esse pesquisador foram satisfatórios uma vez que, foi obtida uma remoção de 75% de benzeno e 83% de tolueno, em ensaios realizados em batelada, enquanto que, em coluna de leito fixo, obteve-se uma remoção de 87% para o benzeno e 91% para o tolueno.

Os resultados de adsorção obtidos por Bezerra (2017) em coluna são comparáveis aos deste trabalho, mas a fibra de coco verde mostrou-se ainda mais eficaz na adsorção, já que em granulometrias inferiores a 0,820 mm, foi superior a 95%.

Conclusões

A classificação granulométrica realizada mostrou que as partículas de granulometrias inferiores a 0,425 mm (69%) predominam na fibra moída, resultado que decorre das condições de moagem e das características físicas e químicas do material.

As análises estatísticas (ANOVA) mostraram que não houve diferença significativa ao nível de significância de 5% entre as adsorções de benzeno nos quatro ciclos realizados. Esse mesmo resultado foi observado na adsorção do tolueno.

As análises estatísticas (ANOVA) mostraram que não houve diferença significativa ao nível de significância de 5% entre as adsorções do benzeno, em todas as granulometrias utilizadas (acima de 95% de adsorção). Quanto ao tolueno, somente a fibra com granulometria entre 0,850 e 1,00 mm apresentou adsorção estatisticamente menor (93,7%), comparada com as demais (acima de 95%).

Os altos percentuais de adsorção do benzeno e do tolueno, assim como a pouca influência da granulometria na adsorção, indicam que não há vantagem em separar fibras com granulometrias inferiores a 0,850 mm para despoluir água contendo benzeno e tolueno, uma vez que isto acarretaria em custo, sem melhora na eficácia adsorptiva. Além disso, o fato de se trabalhar com fibras de diferentes granulometrias em uma mesma coluna reduziria o problema da compactação, apresentado pelo material com granulometria inferior a 0,212 mm, e tornaria o material mais permeável.

Referências Bibliográficas

- Bezerra, J. K. A. (2017) Remoção de benzeno e tolueno em solução aquosa por adsorção utilizando carvão ativado produzido a partir do lodo doméstico. *Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química*. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Disponível em https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/23099/1/JessycaKaennyDeAndradeBezerra_DISSSERT.pdf. Acesso em 20/11/2017.
- Brasil (2000) Norma de qualidade da água para consumo humano. *Portaria n.º 1469 de 29 de dezembro de 2000*. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Ministério da Saúde. Publicado no DO nº 1-E, de 2/1/2001, Seção 1, pág. 19 e no DO nº 7-E de 10/1/2001, Seção 1, p. 26.
- Cuenca, M.A.G.; Martins, C.R.; De Jesus, L.A. (2017) Agência Embrapa de Informação Tecnológica. Estatística da produção. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/coco/arvore/CONT000fo7hz6ox02wyiv8065610d6ky3ary.html> Acesso em: 27 de novembro de 2017.
- Fogler, H.S. (2012) *Elementos de Engenharia das Reações Químicas*, 4^a Ed. Trad. V. Calado e E.C. Biscaia Jr. Porto. Rio de Janeiro, LTC.
- FUNDACENTRO – Fundação Jorge Duprat e Figueiredo. Ministério do Trabalho e do Emprego (2012) Efeitos da exposição ao benzeno para a saúde. *Série Benzeno*. Fascículo 1, São Paulo. p. 52.
- Galiango, C.S.; Alvares E., Gonçalves, F.N.; Dos Santos, T. (2015) Adsorção de hidrocarbonetos presentes em água contaminada com gasolina utilizando fibra de coco

- verde. *Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química*. Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia, São Caetano do Sul. p.75.
- IBGE (2016) Levantamento Sistemático da Produção Agrícola. *Produção Agrícola Municipal*. Disponível em <https://sidra.ibge.gov.br/tabela/1613#notas-tabela>. Acesso em 09/11/2017.
- Idoeta, P.A. (2014) Indústria do coco cresce, mas alto desperdício gera desafio tecnológico. *BBC Brasil*. 17/02/2014. Disponível em http://www.bbc.com/portuguese/noticias/2014/02/140207_coco_reciclagem_abre_pai. Acesso em 20/11/2017.
- Lopes, V.S.M. (2011) Avaliação preliminar da contaminação por BTEX, em água subterrânea de poços tubulares, no município de Natal/RN. *Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo*. Univ. Federal do Rio Grande do Norte. p. 84. Disponível em http://repositorio.ufrn.br:8080/jspui/bitstream/123456789/12958/1/VerushkaSML_DISSE_RT.pdf. Acesso em 29/11/2017.
- National Institutes of Health – Pubchem - Open Chemistry Database. Disponível em <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pccompound?cmd=search>. Acesso em 12/12/2017.
- Oliveira, L.I.; Loureiro, C.O. (1988) Contaminação de aquíferos por combustíveis orgânicos em Belo Horizonte: Avaliação preliminar. *Revista Águas Subterrâneas*. Disponível em <https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/view/22287/14630>. Acesso em 29/11/2017.
- Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. (1999) *Adsorption by powders and porous solids. Principles, Methodology and Application*, Published Academic Press, ISBN 0-12-598920-2, London.
- Sakata, S.K. et al. (2004) Development of a static headspace gas chromatographic/mass spectrometric method to analyze the level of volatile contaminants biodegradation. *Journal of Chromatography A*, **1048**, 67-71.
- Silva, F.L.N. et al. (2009) Determinação de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos em gasolina comercializada nos postos do estado do Piauí. *Química Nova*, **32**, n.1. Disponível em http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422009000100011. Acesso em 20/11/2017.