

EFEITO DE TRATAMENTOS QUÍMICOS DE FIBRA DE CASCA DE COCO VERDE NA ADSORÇÃO DE BTEX

Gabriel Rubbi Cardoso de Mattos ¹; Inês Aparecida Santana ²; Antonia Miwa Iguti ³

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

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

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

Resumo. *O coco verde gera um volume significativo de resíduo sólido que constitui um problema ambiental, mas apresenta capacidade de adsorver BTEX, substâncias tóxicas presentes em gasolina. Neste estudo, fibra de coco verde com granulometria entre 0,212 e 0,425 mm foi utilizada e soluções de tolueno a 470 mg·L⁻¹, benzeno a 730 mg·L⁻¹, etilbenzeno a 150 mg·L⁻¹ e o-xileno a 200 mg·L⁻¹, em etanol 27,5 % (v/v) foram preparadas e utilizadas em ensaios de adsorção em fibras submetidas a três diferentes tratamentos químicos: 1) com NaOCl; 2) com H₂O₂ e NaOH; 3) NaOCl e NaOH. A adsorção foi realizada em coluna de aço foi preenchida com 4,0 g de fibra. Os eluatos foram analisados por CG-FID e mostraram que as fibras submetidas aos três tratamentos adsorveram mais de 95 % do tolueno e mais de 85 % do benzeno. Os ensaios para verificação da adsorção do etilbenzeno e do o-xileno foram inconclusivos, devido à baixa solubilidade dessas substâncias em solventes aquosos. Os tratamentos químicos produziram alterações na estrutura da fibra.*

Introdução

O consumo de água de coco verde nas cidades do litoral brasileiro é responsável por gerar cerca de 70 % de lixo sólido dessas localidades (Barroso, 2005), pois dos 2,5 kg de cada fruto, cerca de 1,8 kg correspondem à casca e polpa, gerando, portanto, um problema ambiental. Segundo Martins e Jesus Jr (2011), o consumo anual de água de coco (*in natura* e processado) no Brasil é estimado em 350 milhões de litros. Por outro lado, um fato que tem gerado preocupação e atenção é a contaminação de águas subterrâneas por vazamentos em postos de combustíveis, já que o Brasil conta com mais de 39 mil postos de distribuição de combustíveis (Oliveira e Loureiro, 1988; Expopostos & Conveniência, 2015). Na ocorrência de vazamentos de gasolina, os hidrocarbonetos monoaromáticos, benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, conhecidos como BTEX, são os constituintes mais solúveis em água e, portanto, os primeiros a atingirem o lençol freático (Corseuil e Marins, 1997). Os BTEX são considerados tóxicos por serem depressores do sistema nervoso central e por causarem leucemia em exposições crônicas, razão pela qual o Ministério da Saúde estabelece padrões de potabilidade para essas substâncias na água destinada a consumo humano (Corseuil e Marins, 1997; Sandres, 2004). O uso da fibra de coco verde como adsorvente dos BTEXs presentes em água contaminada com gasolina, se eficaz, seria uma alternativa para minimizar os dois problemas ambientais. O objetivo específico do trabalho foi verificar como tratamentos químicos da fibra afetam a capacidade de adsorção desses hidrocarbonetos. Além disso, também foram analisadas as alterações de cor e as mudanças na estrutura após os tratamentos.

Material e Métodos

Obtenção da fibra: Primeiramente os cocos verdes foram lavados e higienizados. Em seguida, a água foi extraída por meio de uma perfuração e os frutos foram cortados pela metade. Após a remoção manual da polpa, a casca foi fragmentada em triturador (marca TRAPP modelo TRC 40) seguida por lavagem em água corrente para a remoção de resíduos da polpa. Depois, a fibra foi colocada em bandejas e desidratada em estufa com circulação de

ar (marca Marconi, modelo MA 037) a 65 °C por 24 horas. A fibra seca foi submetida a moagem em moinho de facas (marca SPLABOR, modelo 26934) e depois foi separada em diferentes granulometrias por meio de agitador (marca Bronzinox, modelo AG 005/11) e peneiras. A separação resultou em cinco frações: < 0,212 mm; 0,212-0,425 mm; 0,425-0,600 mm; 0,600-0,850 mm e 0,850-1,00 mm. Dessas frações escolheu-se a de granulometria entre 0,212 e 0,425 mm para este trabalho.

Tratamentos da fibra: foram três os tratamentos químicos aplicados separadamente na fibra, conforme descrito por Brígida *et al.* (2010) e ilustrados na Figura 1: 1) NaOCl em solução de ácido acético glacial, 2) H₂O₂ e NaOH, e 3) NaOCl e NaOH.

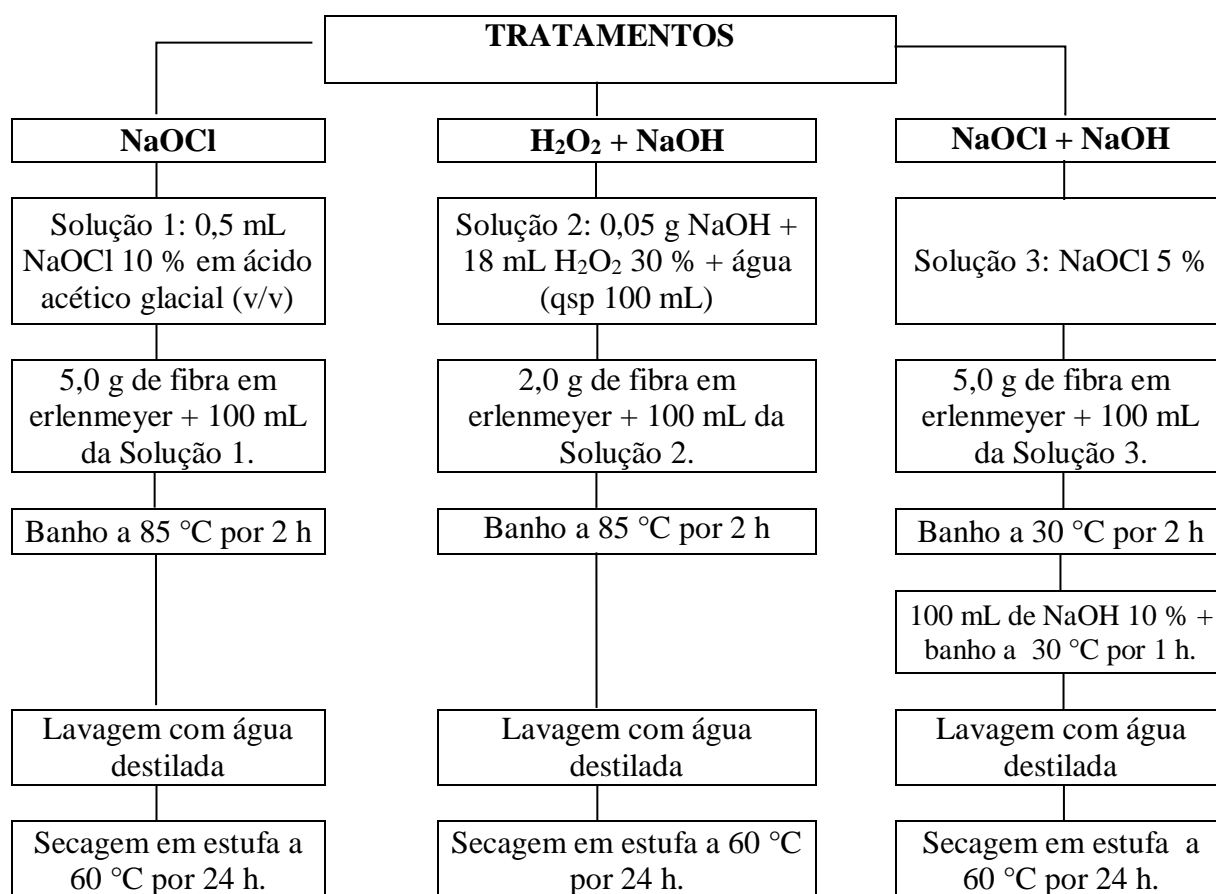


Figura 1 - Fluxograma dos tratamentos realizados na fibra

Ensaio de adsorção: Primeiro, soluções hidroalcoólicas (27,5 % de etanol) de cada um dos hidrocarbonetos foram preparadas com concentrações especificadas, sendo elas, tolueno 470 mg·L⁻¹, benzeno 730 mg·L⁻¹, etilbenzeno 150 mg·L⁻¹ e o-xileno 200 mg·L⁻¹. Com a fibra devidamente moída realizaram-se os ensaios de adsorção dos hidrocarbonetos monocromáticos pela fibra, sendo um de cada vez. Cerca de 4 g da fibra foram utilizados para preencher uma coluna de aço inox (270 mm de comprimento e 10 mm de diâmetro interno). A coluna foi percolada com 5,00 mL de uma das soluções. Após a passagem desse volume, iniciou-se a eluição com água desionizada. Inicialmente descartaram-se os primeiros 16 mL, correspondentes ao volume morto. Em seguida realizou-se a coleta de 30 mL de eluato, que foi analisado por CG-FID. O processo de aplicação da solução do hidrocarboneto e coleta de eluato foi repetido três vezes (4 ciclos no total) no mesmo ensaio. A vazão da bomba utilizada foi de 1,0 mL·min⁻¹. Um controle, preparado com 5,00 mL de solução do hidrocarboneto adicionados de 25,00 mL de água desionizada também foi analisado por CG-FID. Os resultados foram expressos em porcentagem de adsorção, em que a resposta obtida pelo equipamento na análise do controle (amostra que não passou através da coluna) foi considerada 100 %. Cada ensaio completo foi realizado em duplicata.

Análise em CG-FID: Realizaram-se as análises de cada eluato por cromatografia em fase gasosa, de acordo com a metodologia descrita por Sakata *et al.* (2004). As condições foram as seguintes: cromatógrafo Agilent modelo 7890A (Figura 2) com CTC PAL ALS (injetor automático por amostragem em *headspace*, com temperatura de incubação de 80 °C e tempo de incubação de 20 min); detector = 250 °C; forno = 40 °C por 2 min, aumento de 3 °C por minuto até 65 °C, manutenção por 1 min, aumento de 20 °C por minuto até 120 °C; manutenção por 1 min; fluxo de 0,7 mL·min⁻¹; He 6.0 como gás de arraste; coluna capilar DB-17MS (30 m), 0,25 mm diâmetro interno, filme de 0,25 µm.



Figura 2 – Modelo de CG utilizado para análise

Os resultados foram estudados com base nos cromatogramas em formato de parábolas, gerados pelo cromatógrafo nos quais conseguiu-se classificar quantitativamente a adsorção em cada ciclo por meio das áreas dessas curvas. Se o cromatograma apresentar duas ou mais curvas, significa que existem duas ou mais substâncias na solução analisada. Por isso, foi necessário conhecer os tempos de retenção de cada um dos compostos de interesse tendo como referência a análise desses compostos em sua forma pura. Dessa forma, foi possível identificar qual parte do cromatograma refere-se à substância de interesse. Um exemplo de um cromatograma típico está representado na Figura 3.

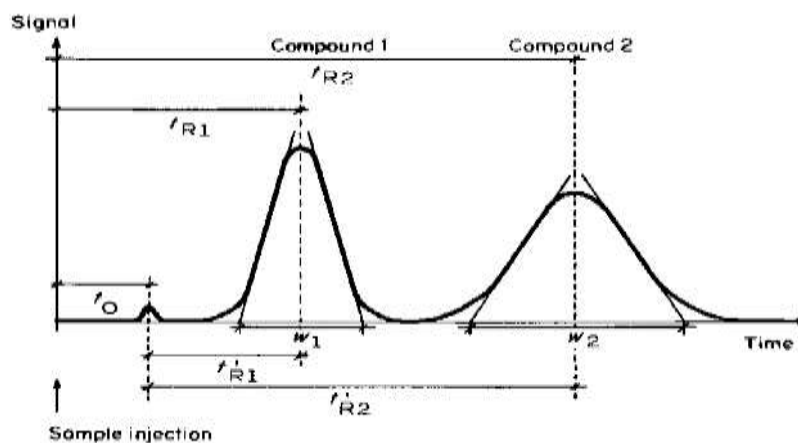


Figura 3 – Exemplo de cromatograma gerado por CG-FID

Determinação da cor das fibras: Os atributos de cor (L^* , a^* , b^*) foram determinados por meio do colorímetro da marca Hunter Lab Inc., modelo ColorQuest XE (Reston, VA, USA), sendo que a aquisição de dados foi realizada pelo software *Easy Match QC*, versão 4.77, utilizando iluminante D65 (temperatura correlata de cor de 6504 K) e observador 10 °. Foram realizados ensaios na fibra sem tratamento (padrão) e também nas tratadas (amostra). A diferença entre os parâmetros foi calculada por meio das equações 1, 2 e 3, para facilitar a comparação com o padrão.

$$\Delta L^* = L^*_{amostra} - L^*_{padrão} \quad (1)$$

$$\Delta a^* = a^*_{amostra} - a^*_{padrão} \quad (2)$$

$$\Delta b^* = b^*_{amostra} - b^*_{padrão} \quad (3)$$

As fibras tratadas foram também observadas em microscópio eletrônico de varredura (marca JEOL, modelo JCM-6000) com ampliação de 200× para análise da estrutura. A Figura 4 ilustra os equipamentos utilizados.



Figura 4 – Colorímetro (A) e microscópio eletrônico (B) utilizados para análise das cores e das estruturas das fibras, respectivamente

Resultados e Discussão

A capacidade que a fibra apresenta de adsorver os BTEXs foi analisada por meio de soluções hidroalcoólicas de benzeno, de tolueno, de etilbenzeno e de o-xileno. Escolheu-se solução hidroalcoólica como solvente, em vez de água, porque a presença do etanol facilita a solubilização desses compostos de baixa polaridade. Ainda que o ideal fosse utilizar gasolina em vez soluções hidroalcoólicas, optou-se por essas devido à possibilidade de os resultados apresentarem-se sob interferência de outras substâncias com tempos de retenção iguais ou muito próximos.

Os ensaios de adsorção foram realizados com os quatro solutos. Entretanto, somente foi possível obter resultados de adsorção do benzeno e do tolueno, pois o detector FID não apresentou suficiente sensibilidade para detecção do etilbenzeno e do o-xileno não adsorvidos na fibra. É provável que isso tenha sido decorrente da baixa solubilidade do etilbenzeno e do o-xileno em água, 131-212 mg·L⁻¹ e 167-221 mg·L⁻¹, respectivamente, muito inferiores às do benzeno (1,79 mg·mL⁻¹) e do tolueno (526 mg·L⁻¹), conforme publicado no banco de dados Pubchem, do National Institute of Health. A baixa concentração faz com que a adsorção percentual seja muito alta, de forma de o residual não seja detectado por meio do FID. Em sendo assim, este trabalho apresenta somente os resultados de adsorção do tolueno e do benzeno.

A título de exemplificação, a figura 5 apresenta a sobreposição de cromatogramas do benzeno antes e após a adsorção pela fibra de coco verde tratada com NaClO, nos quatro ciclos de passagem pela coluna. Podem se observar as grandes diferenças entre a área do pico

cromatográfico referente ao controle (solução que não passou através da coluna) e as áreas dos picos correspondentes ao benzeno não adsorvido nos ciclos de adsorção. Na figura, as linhas dos cromatogramas referentes aos três primeiros ciclos de adsorção são quase coincidentes com a linha base, e somente no quarto ciclo se observa um aumento na concentração do benzeno não adsorvido. Isso indica que se atingiu a capacidade máxima de a fibra adsorver essa substância.

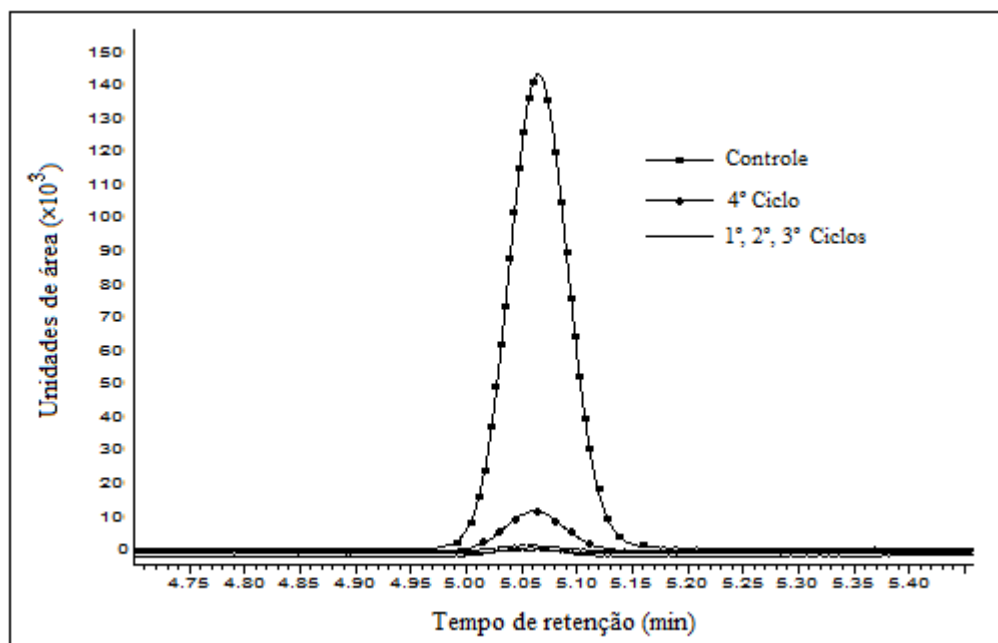


Figura 5 – Cromatogramas de adsorção do benzeno em fibra de coco verde tratada com NaClO

Os resultados de adsorção do tolueno pelas fibras tratadas estão apresentados na Figura 6, mostrando o comportamento da fibra nos quatro ciclos de percolação. A análise de variância não revelou diferença significativa entre os quatro ciclos, independentemente do tratamento. Também não se observou diferença significativa entre os tratamentos, obtendo-se o valor médio de 95 %, 98 % e 96 % na fibra tratada com NaOCl, H₂O₂+NaOH e NaClO+NaOH, respectivamente. A adsorção observada na fibra não tratada, de mesma granulometria, foi de 97 %, indicando que o tratamento não aumentou a eficácia da adsorção.

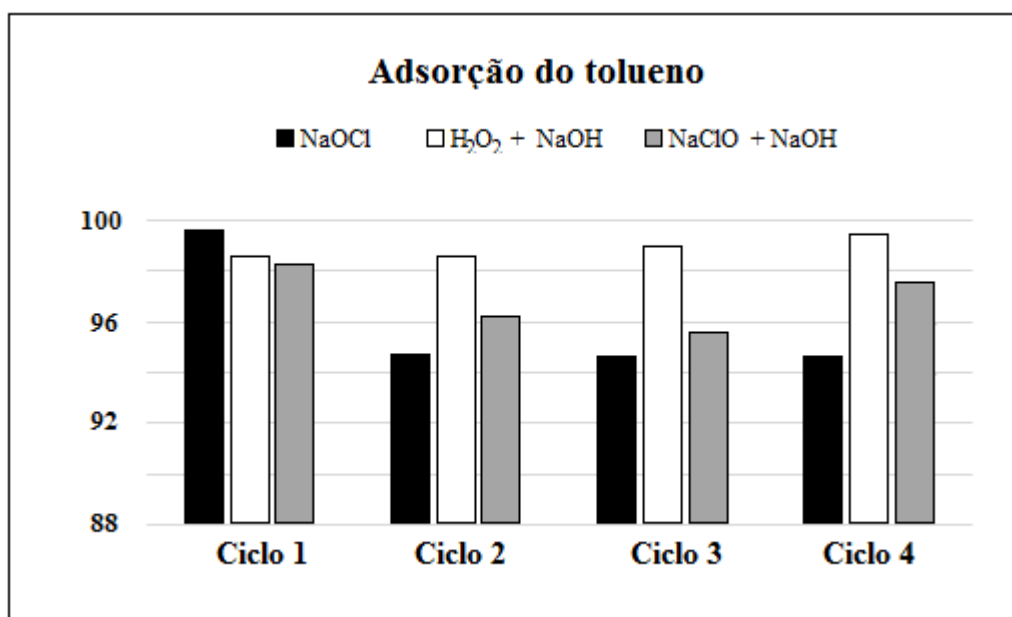


Figura 6 – Adsorção do tolueno pelas fibras tratadas com NaOCl, H₂O₂ + NaOH e NaOCl + NaOH

Quanto ao comportamento da fibra nos ensaios de adsorção do benzeno, não foi o mesmo apresentado na adsorção do tolueno e pode ser observado na Figura 7. Não se verificou diferença significativa entre os ciclos nas fibras tratadas com NaOCl e com NaOCl+NaOH. Já na fibra tratada com H₂O₂+NaOH, houve redução de adsorção já no segundo ciclo, mas não se observou diferença entre o segundo, terceiro e quarto ciclos.

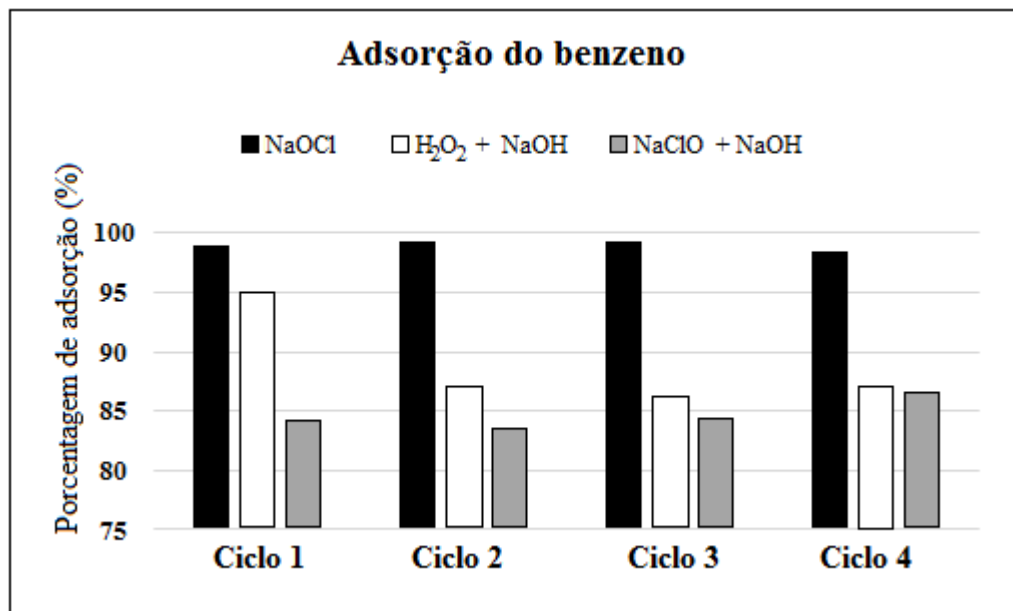


Figura 7– Adsorção do benzeno pelas fibras tratadas com NaOCl, H₂O₂ + NaOH e NaOCl + NaOH

Em comparação com a adsorção pela fibra não tratada (97 %), a eficiência para o benzeno foi maior na tratada com NaOCl (99 %) e menor nas dos demais tratamentos (adsorção média em torno dos 85 %).

Conforme descrito por Brigida et al (2010), os tratamentos modificam a fibra. De acordo com esses pesquisadores, os diferentes tratamentos promovem diferentes alterações físicas e químicas na fibra. A combinação H₂O₂+NaOH removeu ceras e resíduos de ácidos

graxos enquanto o tratamento com NaOCl + NaOH, reduziu o teor de hemicelulose da fibra. Já o NaOCl tornou a fibra mais hidrofílica do que a fibra sem tratamento (natural) e pode ter sido essa a razão de ter adsorvido bem o benzeno, o mais hidrossolúvel e o mais tóxico dos BTEXs. Em sendo correta essa hipótese, o tratamento deve afetar a adsorção do etilbenzeno e também dos xilenos, que são os compostos menos polares.

Portanto, as modificações podem afetar de modo diferente a adsorção de cada BTEX, a depender do tratamento.

A maioria dos trabalhos publicados na literatura científica sobre o uso da fibra de coco verde na adsorção de poluentes relaciona-se com metais ou com o carvão ativado preparado a partir da fibra (Etim, Umoren, Eduok, 2016; Galego *et al*, 2013). Os resultados obtidos neste trabalho indicam que a fibra oferece uma alternativa de reduzir a contaminação de água contendo os BTEX. Entretanto, ainda são necessários estudos para verificar o comportamento de adsorção do etilbenzeno e de xilenos na fibra tratada.

As alterações nas cores na fibra, decorrentes dos tratamentos, podem ser visualmente observadas nas diferenças das cores e também por métodos fundamentados no espaço CIELAB, como feito neste trabalho. A Tabela 1 apresenta as variações nos parâmetros L*, a* e b*, em relação à fibra não tratada (padrão).

Tabela 1 – Valores dos parâmetros observados nos ensaios de cores, em relação ao padrão

Tratamento	NaOCl	H ₂ O ₂ + NaOH	NaOCl
ΔL^*	-8,40	12,52	-3,84
Δa^*	1,82	-3,72	-3,27
Δb^*	-4,48	6,74	-3,90

O parâmetro L*, que indica luminosidade, revela que quanto mais alto esse valor, mais clara é a fibra. Nesse sentido, observou-se que a fibra tratada com H₂O₂+NaOH apresentou-se mais clara do que as demais e mais clara do que o padrão.

Quanto ao parâmetro a*, valor mais alto indica cor mais avermelhada, sendo que o tratamento com NaOCl foi o que tornou a fibra mais avermelhada. É mais avermelhada, inclusive, do que o padrão. As duas outras fibras tratadas são menos vermelhas do que o padrão.

O parâmetro b*, que indica a cor amarela. A fibra tratada com H₂O₂+NaOH foi a mais amarela, inclusive que o padrão. As outras duas ficaram menos amarelas do que o padrão.

As alterações na estrutura da fibra podem ser observadas por meio da microscopia eletrônica (MEV). As fotos apresentadas na Figura 8 ilustra o efeito de cada tratamento na fibra, em comparação com a fibra controle (sem tratamento).

A fibra tratada com NaOCl (I) foi a que aparentemente apresentou menor alteração na estrutura. Nela percebem-se fibras quase íntegras, muito similares ao controle (IV). Já a fibra tratada com H₂O₂+NaOH (II) parece ter sido a que sofreu a mais extensa alteração. Nela não se percebe fragmento íntegro de fibra, observado nas demais imagens. A fibra tratada com NaOCl+NaOH (III) apresentou-se parcialmente íntegra e, ao ser comparada com a tratada somente com NaOCl (I), indica que os danos à estrutura deve-se à presença do NaOH.

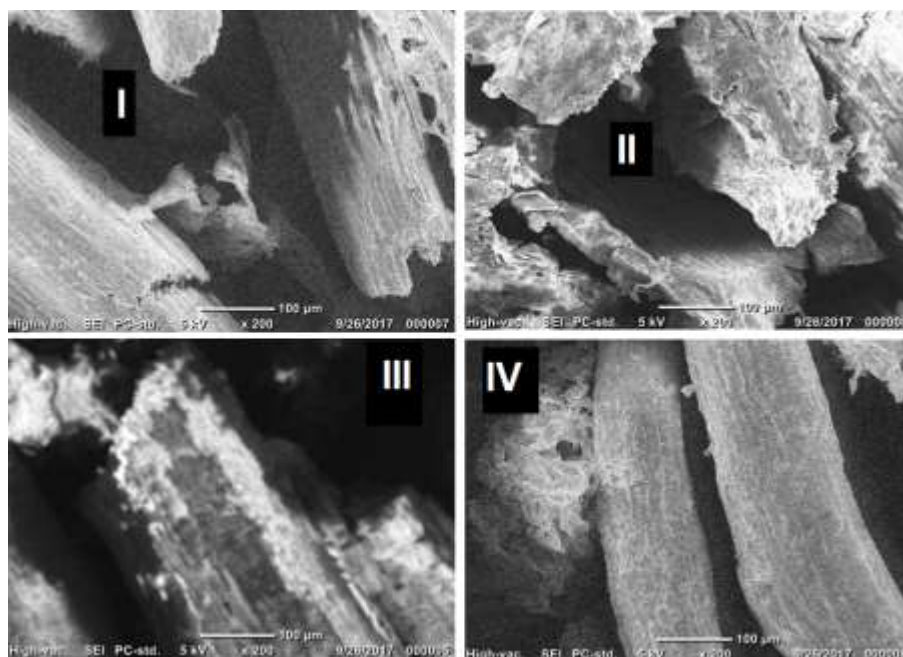


Figura 8 – Fotos das fibras observadas no MEV (I – NaOCl; II – H₂O₂ + NaOH; III – NaOCl + NaOH; IV – sem tratamento)

Conclusões

Os resultados obtidos neste trabalho permitem afirmar que os tratamentos químicos com NaOCl, NaOCl+NaOH ou H₂O₂+NaOH modificam a estrutura da fibra de coco verde. A alteração promovida por esses tratamentos pode afetar a adsorção de substâncias, como foi observado com o benzeno. A adsorção do benzeno foi aumentada pelo tratamento com NaOCl e reduzida pelos tratamentos com NaOCl+NaOH ou H₂O₂+NaOH. Entretanto, os tratamentos não afetaram a adsorção do tolueno, o que indica que o comportamento de adsorção de substâncias de mesma classe, não é necessariamente o mesmo.

Agradecimentos

Agradecemos a Isadora Barreto Coutinho pela colaboração nos ensaios de adsorção do benzeno e do tolueno na fibra sem tratamento.

Agradecemos a Renata Borges do Nascimento e a Central de Multiusuários na Universidade Federal do ABC pelas fotos de microscopia eletrônica (MEV) apresentadas nesse trabalho.

Referências Bibliográficas

- Barroso, T. (2005) Fortaleza ganha primeira unidade de beneficiamento de casca de coco verde do Nordeste. *Início. Imprensa. Notícias*. 30 jun. 2005. Disponível em: <http://www.embrapa.br>. Acesso em 10/08/2017.
- Brigida, A.I.S et al. (2010) Effect of chemical treatments of green coconut fiber. *Carbohydrate Polymers*, **79**, 832-838.
- Conseuil, H. X.; Marins, M.D.M. (1997) Contaminação de águas subterrâneas por derramamentos de gasolina: o problema é grave? *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, **2**, n.2, 50-54.
- Etim, U.J.; Umoren, S.A.; Eduok, U.M. (2016) Coconut coir dust as a low cost absorbent for the removal of cationic dye from aqueous solution. *Journal of Saudi Chemical Society*, **20**, Supplement 1, S67-S76.

- Gallego, E. et al. (2013) Experimental evaluation of VOC removal efficiency of a coconut shell activated carbon filter for indoor air quality enhancement. *Building and Environment*, **67**, 14-25.
- Oliveira, L.I., Loureiro, C.O. (1988) Contaminação de aquíferos por combustíveis orgânicos em Belo Horizonte: avaliação preliminar. *Revista Águas Subterrâneas – Suplemento, X Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas*, 9 a 11 de Setembro, São Paulo. Disponível em <http://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/issue/view/1888/showToc>. Acesso em 05/03/2017.
- Expopostos & Conveniência (2015) Feira acontece em um cenário de crescimento do Mercado de combustíveis e expansão do conceito de conveniência. 11/02/2017. Disponível em <http://www.expopostos.com.br/canal/?releases/21989/expopostos+%26+conveniencia+chega+a+12+%AA+edicao+em+2015/>. Acesso em 04/03/2017.
- Martins, C. R.; Jesus Jr, L.A. (2014) Produção e Comercialização de Coco no Brasil Frente ao Comércio Internacional: Panorama. *Documentos / Embrapa Tabuleiros Costeiros*, nº 184. Aracaju. Disponível em <http://www.bdpa.cnptia.embrapa.br/>. Acesso em 04/03/2017.
- National Institutes of Health – Pubchem – Open Chemistry Database. Disponível em <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pccompound?cmd=search>. Acesso em 12/12/2017.
- 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.
- Sandres, G.C. (2004) Contaminação dos solos e águas subterrâneas provocada por vazamentos de gasolina nos postos de combustíveis devido à corrosão em tanques enterrados. *Dissertação do Programa de Mestrado Profissional em Sistemas de Gestão da Universidade Federal Fluminense*. Niterói, 2004.