



Universidade de Ribeirão Preto

**UNIVERSIDADE DE RIBEIRÃO PRETO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS, NATURAIS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE MESTRADO EM TECNOLOGIA AMBIENTAL**

ELAINE DA CUNHA SILVA PAZ

**PADRONIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE DEGRADAÇÃO
TERMOGRAVIMÉTRICA DA FIBRA DE COCO EM REATOR DE
LEITO FIXO NA PRODUÇÃO DE CARVÃO**

**RIBEIRÃO PRETO
2017**

Elaine da Cunha Silva Paz

**PADRONIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE DEGRADAÇÃO
TERMOGRAVIMÉTRICA DA FIBRA DE COCO EM REATOR DE
LEITO FIXO NA PRODUÇÃO DE CARVÃO**

Dissertação apresentada à Universidade de Ribeirão Preto-UNAERP, como requisito parcial de avaliação para obtenção do título de mestre Pelo Programa de Mestrado em Tecnologia Ambiental.

Orientadora: Profa. Dra. Luciana Rezende Alves de Oliveira

Coorientador: Prof. Dr. Marcelo Mendes Pedroza (IFTO)

RIBEIRÃO PRETO
2017

P348p Paz, Elaine da Cunha Silva

Padronização nas condições de degradação termogravimétrica da fibra de coco em reator de leito fixo na produção de carvão : Elaine da Cunha Silva Paz -- Ribeirão Preto, 2017.

100f. : il.

Orientador(a): Profa. Dra. Luciana Rezende Alves de Oliveira

Dissertação (mestrado) – Universidade de Ribeirão Preto, UNAERP. Tecnologia Ambiental. Ribeirão Preto, 2017.

1. Resíduos sólidos urbanos. 2. Pirólise. 3. Reator de leito fixo. I. Título.

CDD 660

Elaine da Cunha Silva Paz

**PADRONIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE DEGRADAÇÃO
TERMOGRAVIMÉTRICA DA FIBRA DE COCO EM REATOR DE
LEITO FIXO NA PRODUÇÃO DE CARVÃO**

Dissertação apresentada à Universidade de Ribeirão Preto-UNAERP, como requisito parcial de avaliação para obtenção do título de mestre Pelo Programa de Mestrado em Tecnologia Ambiental.

Orientador (a): Profa. Dra. Luciana Rezende Alves de Oliveira

Coorientador: Prof. Dr. Marcelo Mendes Pedroza

Área de concentração: Tecnologia Ambiental

Data da defesa: 26/10/2017

Resultado: _____

Profa. Dra. Luciana Rezende Alves de Oliveira
Universidade de Ribeirão Preto
Orientadora

Prof. Dr. Marcelo Mendes Pedroza
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Tocantins.
Coorientador

Prof. Dr. Valdir Schalch
Universidade de Ribeirão Preto
Membro da Banca

Prof. Dr. Marco Aurélio S. Castro
Universidade Federal de São Carlos
Membro da Banca

Dedico este trabalho à minha família pela fonte infinita de amor e carinho,
sentimentos essenciais ao meu fortalecimento.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por conceder a graça de abrir caminhos e me conceder sabedoria nos momentos difíceis;

Aos meus Pais, Adauto Ramos da Silva e Francisca Romer da Cunha Silva pelo dom da vida;

A minha família, esposo Paulo da Silva Paz Neto e filhos, Enzo da Cunha Paz e Mel da Cunha Paz, pelo amor e carinho a mim concedido;

Aos meus irmãos, em especial as irmãs Rejane e Débora por sempre seguirem me apoiando e motivando;

A minha orientadora, Profa. Dra. Luciana Rezende Alves de Oliveira pela confiança, amizade e apoio ao longo deste trabalho;

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Marcelo Mendes Pedroza, pela sua disponibilidade, parceria, ensinamentos e por contribuir sempre com a minha aprendizagem e crescimento profissional;

Ao amigo Giulliano Guimarães Silva, pela amizade, pelos conselhos e incentivo;

Ao casal Andrea de Brito Silva Queiro e Sérgio Carlos Bernardo Queiroz pelo apoio dado;

Aos meus amigos, pelo companheirismo nessa jornada, em especial aos do Laboratório LARSEN, Evanúzia Miranda, Argemiro Pedrosa, Michelle Ludmila, do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Tocantins pela colaboração em várias etapas do trabalho.

Guardarei muitas lembranças;

Aos parceiros João Victor e Maria das Dores por toda contribuição concedida nas análises almeçadas,

À profa. Dra. Cristina Paschoalato pela torcida, carinho e amizade;

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Tocantins;

A Universidade de Ribeirão Preto;

E a todos que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho minha muito
obrigada!

RESUMO

Este projeto enquadra-se no contexto de estudos por alternativas energéticas via biomassas residuais no Brasil. Essa pesquisa objetiva investigar condições experimentais para obtenção de carvão a partir de degradação termogravimétrica dos resíduos de coco (*Coccus nucifera L*) *in natura*, da condição anã cultivado no estado do Tocantins. As amostras foram coletadas no setor urbano de Palmas- TO. Foi empregado um planejamento multivariável no processo de verificação dos efeitos de quatro fatores no sistema de pirólise dos resíduos do coco. O planejamento experimental adotado foi o fracionário 2^{4-1} . O número de experimentos realizado foram oito. Os efeitos investigados no reator de pirólise de leito fixo foram Temperatura (°C), Taxa de aquecimento (°C/min), Vazão de gás (mL / min.) e Tempo (min.). Sendo, portanto obtido carvão e bio-óleo como produtos desse processo nas temperaturas de 500°C e 550°C. Empregou-se o balanço de massa a fim de verificar aos rendimentos de líquido, carvão e gás. Realizou-se o Teste-t simulando variâncias equivalentes entre os resultados obtidos para o carvão e bio-óleo, para verificar a existência ou não de diferença significativa nas temperaturas. Realizou-se análise de característica da biomassa (análise elementar, análise dos componentes da fibra e poder calorífico), análise imediata (material volátil, cinzas e carbono fixo, umidade, densidade aparente e cinética de secagem), foram empregadas ainda técnicas analíticas clássicas e instrumentais com a espectroscopia no infravermelho com transformada de fourrier (FTIR), ensaios termogravimétrico (TG), espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise de área superfície (BET/N₂), determinação dos elementos Carbono, Nitrogênio, Hidrogênio (CNH) e poder calorífico superior (PCS). Os domínios das faixas dos parâmetros estudados nas análises realizadas estão de acordo com normas consolidadas na literatura. Para o carvão ainda foi realizado ensaios de índice de azul de metileno e concentração de carbonos orgânicos totais (COT). Mediante estudo fica evidenciado o potencial energético tanto da fibra de coco quanto de seu carvão. Este projeto contribui para o entendimento e divulgação de conhecimento na área de produção de energias renováveis a partir do tratamento termogravimétrico de biomassa residual.

Palavras Chaves: Resíduos sólidos urbanos, Pirólise, Reator de leito fixo.

ABSTRACT

This project is part of the study of energy alternatives via residual biomass in Brazil. This research aims to investigate experimental conditions to obtain coal from the thermogravimetric degradation of coconut (*Coccus nucifera* L) residues in natura, from the dwarf condition cultivated in the State of Tocantins. The samples were collected in the urban sector of Palmas-TO. A multivariable planning was used to verify the effects of four factors on the pyrolysis system of coconut residues. The experimental design adopted was the fractional 24-1. The number of experiments carried out was eight. The effects investigated in the fixed bed pyrolysis reactor were Temperature ($^{\circ}\text{C}$), Heating rate ($^{\circ}\text{C} / \text{min}$), Gas flow (mL / min .) And Time (min .). Therefore, charcoal and bio-oil were obtained as products of this process at temperatures of 500°C and 550°C . The mass balance was used to verify the yields of liquid, coal and gas. The t-test was performed simulating equivalent variances between the results obtained for the coal and bio-oil, to verify the existence or not of significant difference in the temperatures. The analysis of biomass characteristics (elemental analysis, fiber component analysis and calorific value), immediate analysis (volatile material, ash and fixed carbon, moisture, apparent density and drying kinetics) were performed. (FTIR), thermogravimetric (TG) spectroscopy, X-ray fluorescence spectroscopy (FRX), scanning electron microscopy (SEM), surface area analysis (BET / N_2), of the elements Carbon, Nitrogen, Hydrogen (CNH) and higher calorific value (PCS). The domains of the ranges of the parameters studied in the analyzes performed are in accordance with norms consolidated in the literature. For the coal was still carried out tests of methylene blue index and total organic carbon concentration (TOC). By means of a study, the energy potential of both coconut fiber and its charcoal is shown. This project contributes to the understanding and dissemination of knowledge in the area of renewable energy production from the thermogravimetric treatment of residual biomass.

Keywords: Urban solid waste, Pyrolysis, Fixed bed reactor.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Árvore do coqueiro e fruto	7
Figura 2: Corte longitudinal do coco, ilustrando as respectivas partes.....	7
Figura 3: Imagem da fibra de coco da baía.....	8
Figura 4: Principais componentes da lignina.	9
Figura 5: Estrutura de uma cadeia de celulose.....	10
Figura 6: Estruturas químicas das Hemiceluloses.	10
Figura 7: Avanço do Cultivo de coqueiros no Brasil 1990, 2010 e 2014.....	14
Figura 8: Pirólise de biomassa e seus produtos	19
Figura 9: (a) fibra do Coco da baía triturada (b) biomassa após moagem.....	27
Figura 10: Densidade aparente Densidade Aparente	28
Figura 11: Método para determinação de Hemicelulose, Celulose e Lignina de amostras de fibra de coco.....	31
Figura 12: Briquete de Biomassa de Fibra de Coco	33
Figura 13: Representação do planejamento experimental utilizado na pirólise do coco da baía (planejamento fatorial 24-1).	34
Figura 14: Reator de pirólise de leito fixo	36
Figura 15: Processo de obtenção de bio óleo em reator pirólise de leito fixo.	37
Figura 16: Processo de obtenção de carvão em reator pirólise de leito fixo.....	37
Figura 17: Produtos do processo de pirólise	38
Figura 18: Produtos obtidos do processo de pirólise de biomassa.....	38
Figura 19: Fração do sólido obtido através do processo de pirólise da fibra de coco.	39
Figura 20: Curva de calibração da análise de azul de metileno.	42
Figura 21: Determinação do índice de Azul de Metileno.....	43
Figura 22: Cinética da fibra do coco à 50° C.	46
Figura 23: Cinética da fibra do coco à 40° C.	46
Figura 24: Curva de degradação termogravimétrica da fibra de coco.	52
Figura 25: Espectro de FTIR da biomassa de fibra de coco.	54
Figura 26: Microfotografia da fibra de coco com ampliação de 1,5K e 250 vezes.	55
Figura 27: Microfotografia da fibra de coco com ampliação de 1,5K.....	56
Figura 28: Representação do Diagrama de Pareto para a obtenção de carvão a partir da pirólise de fibra de coco.....	58

Figura 29: Valores observados versus valores previstos, para a obtenção de carvão a partir da pirólise de fibra de coco.	59
Figura 30: Curva de degradação termogravimétrica do carvão de fibra de coco	67
Figura 31: Espectro de FTIR do carvão de fibra de coco.	68
Figura 32: Microfotografias de carvão de fibra de coco obtido no processo de pirólise	69
Figura 33: Microfotografias de MEV de carvão de fibra de coco.	70
Figura 34: Classificação dos tipos de poros.....	70
Figura 35: Isotermas Freundlich para adsorção de azul de metileno.....	72
Figura 36: Isoterma de Langmuir para adsorção de azul de metileno	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação Taxonômica do coqueiro.....	6
Tabela 2: Composição química de algumas fibras naturais.....	8
Tabela 3: Produção e área colhida dos principais países produtores de coco, em 2012.....	11
Tabela 4: Produção e área colhida dos principais países produtores de coco na América do Sul, em 2012.....	12
Tabela 5: Área planta e produção de frutos do coco nas regiões do Brasil.....	14
Tabela 6: Variedades de coqueiros cultivados no Brasil.....	15
Tabela 7: Área Colhida da cultura do coco.....	16
Tabela 8: Unidades de Coco da baía nos anos de 2010 a 2015.....	17
Tabela 9: Rendimentos obtidos em diversos tipos de pirólise de madeira.....	20
Tabela 10: Normas utilizadas na caracterização da fibra de coco e carvão.....	25
Tabela 11: Fatores e níveis empregados no planejamento experimental 2^{4-1}	35
Tabela 12: Ordem dos experimentos empregados no planejamento fatorial 2^{4-1}	35
Tabela 13: Características físico-químicas da fibra de coco e carvão de fibra de coco.....	45
Tabela 14: Resultado da análise da densidade aparente da fibra de coco.....	47
Tabela 15: Resultado da análise Imediata da fibra de coco <i>in natura</i>	48
Tabela 16: Composição química (%) da fibra de coco estudada.....	49
Tabela 17: Poder Calorífico Superior da fibra de coco desse estudo comparado com a literatura.....	50
Tabela 18: Análise elementar da fibra de coco.....	50
Tabela 19: Resultados da análise de FRX em amostra da fibra de coco.....	51
Tabela 20: Apresenta os grupos funcionais observados no espectro de FTIR.....	55
Tabela 21: Rendimento das frações sólidas, líquidas e gasosas da pirólise de fibra de coco...	57
Tabela 22: Rendimento do planejamento experimental obtidos para as frações sólida, líquida e gasosa no durante a pirólise no Ponto Central.....	59
Tabela 23: Dados de rendimento de carvão obtidos durante os ensaios de pirólise de fibra de coco.....	60
Tabela 24: Análise estatística através do Teste-t simulando variâncias equivalentes para a produção de carvão em ensaios de pirólise de fibra de coco.....	61
Tabela 25: Dados de rendimento de líquidos obtidos durante os ensaios de pirólise de fibra de coco.....	61

Tabela 26: Análise estatística através do Teste-t simulando variâncias equivalentes para a produção de líquidos em ensaios de pirólise de fibra de coco.....	62
Tabela 27: Análise Imediata em finos de carvão obtidos no processo de pirólise da fibra de coco.....	63
Tabela 28: Análise elementar do carvão de fibra de coco obtido no processo de pirólise.....	64
Tabela 29: Valores de Carbono Orgânico no carvão de fibra de coco.....	65
Tabela 30: Valores de poder calorífico superior para carvão de fibra de coco.....	65
Tabela 31: Resultados da análise de FRX em amostra de Carvão de fibra de coco.....	66

LISTAS DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas

C- Carbono

COT- Carbono Orgânico Total

CF- Teor de Carbono Fixo

DEMAT- Laboratório de Caracterização Estrutural de Materiais

IBGE- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

EMBRAPA- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

CNH- Carbono, Nitrogênio e Hidrogênio

TGA- Análise Termogravimétrica

FAO- Organização de Alimentos e Agricultura das Nações Unidas

FTIR- Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

FRX- Espectroscopia de Fluorescência de Raio -X

MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura

BET/N₂- Análise de Área Superficial/ Adsorção de Gás Nitrogênio

MME- Ministério de Minas e Energias

PCS- Poder Calorífico Superior

pH- potencial Hidrogeniônico

RS- Resíduos Sólidos

RSU- Resíduos Sólidos Urbanos

SANEATINS- Companhia de Saneamento do Tocantins.

UNAERP- Universidade de Ribeirão Preto

UFRN- Universidade Federal do Rio Grande do Norte

UFSCAR- Universidade Federal de São Carlos

UFV- Universidade Federal de Viçosa

IFTO- Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Tocantins

LARSEN- Laboratório de Inovação em Aproveitamento de Resíduos e Sustentabilidade Energética

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	3
2.1 OBJETIVO GERAL	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3 REVISÃO DE LITERATURA	4
3.1 ORIGEM, MORFOLOGIA E ECOFISIOLOGIA DO COQUEIRO	5
3.2 PRODUÇÃO MUNDIAL, NACIONAL E REGIONAL DO COCO	11
3.3 APROVEITAMENTOS DE RESÍDUOS DA PRODUÇÃO DE COCO	17
3.4 PIRÓLISE	18
3.5 EXPERIÊNCIAS DA PIRÓLISE DE FIBRA DE COCO	20
4 MATERIAL E MÉTODOS	25
4.1 COLETA DE RESÍDUOS E PREPARO DA AMOSTRA	26
4.2 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA.....	27
4.2.1 Cinética de Secagem da Fibra de Coco <i>In Natura</i>	28
4.2.2 Cálculo da Densidade Aparente.....	28
4.2.3 Teor de Cinzas.....	29
4.2.4 Teor de Umidade.....	29
4.2.5 Material Volátil.....	30
4.2.6 Teor de Carbono fixo (CF).....	30
4.2.7 Análise do Teor de Lignina, Celulose e Hemicelulose.....	30
4.2.8 Poder Calorífico Superior (PCS).....	31
4.2.9 Análise Elementar (CNH).....	31
4.2.10 Análise Termogravimétrica (TG).....	31
4.2.11 Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX).....	32
4.2.12 Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	32
4.2.13. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	32
4.2 ELABORAÇÃO DE BRIQUETES DA BIOMASSA DE COCO EM PÓ.....	33
4.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	33
4.3.1 Pirólise em Reator de Leito Fixo e Planejamento Experimental na Ordem Fatorial de 2^{4-1}	34

4.4 PIRÓLISE EM REATOR DE LEITO FIXO.....	35
4.5 CARACTERIZAÇÕES DO CARVÃO	39
4.5.1 pH.....	39
4.5.2 Análise Imediata.....	40
4.5.3 Poder Calorífico Superior (PCS).....	40
4.5.4 Análise Elementar (CNH).....	40
4.5.5 Procedimentos Analíticos.....	40
4.5.6 Análise da Área Superficial (BET/N ₂).....	41
4.5.7 Determinação de Carbono Orgânico Total (COT).....	41
4.5.8 Índices de Azul de Metileno.....	41
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
5.1. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA BIOMASSA	46
5.1.1 Cinética de secagem da fibra de coco <i>in natura</i>	46
5.1.2 Densidade Aparente.....	47
5.1.3 Análise Imediata.....	48
5.1.4 Composição da Fibra: Teores de Lignina, Celulose, e Hemicelulose.....	49
5.1.5 Poder Calorífico Superior (PCS).....	50
5.1.6 Análise Elementar.....	50
5.1.7 Espectroscopia de Fluorescência de raios-X – (FRX).....	51
5.1.8 Análise Termogravimétrica –(TG).....	52
5.1.9 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada Fourier (FTIR).....	53
5.1.10 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	55
5.2 RENDIMENTOS DOS PRODUTOS DA PIRÓLISE NO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 2 ⁴⁻¹	56
5.3 RENDIMENTOS DOS PRODUTOS DA PIRÓLISE NO PONTO CENTRAL.....	59
5.5 CARACTERIZAÇÕES DO CARVÃO.....	62
5.5.1 pH.....	62
5.5.2 Análise Imediata.....	63
5.5.3 Análise Elementar (CNH).....	64
5.5.4 Determinação de Carbono Orgânico Total (COT).....	64
5.5.5 Poder Calorífico Superior (PCS).....	65
5.5.6 Espectroscopia de Fluorescência de raios –X (FRX).....	65

	xvii
5.5.7 Análise Termogravimétrica- (TG).....	67
5.5.8 Espectroscopia de Infravermelho com transformada Fourier (FTIR).....	68
5.5.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	68
5.5.10 Análise da Área Superficial (BET/N ₂).....	71
5.5.11 Índice de Azul de Metileno.....	71
6 CONCLUSÕES.....	74
7 SUGESTÕES DE PESQUISAS FUTURAS.....	76
REFERÊNCIAS.....	767

1 INTRODUÇÃO

A importância do setor energético é incontestável, e está diretamente atrelado ao desenvolvimento socioeconômico de um País. Neste contexto, a utilização de políticas públicas para incentivar a produção, e uso de fontes renováveis de energia é estratégico não somente sobre aspecto de proteção ambiental. O Brasil dispõe de grande potencial energético, com destaque para as fontes renováveis de energia (potencial hidráulico, eólico, de biomassa e solar). As principais fontes de biomassas energéticas do País são a cana de açúcar e seus derivados, a lenha de florestas energéticas, os resíduos sólidos urbanos (RSU) e os resíduos agrícolas, agroindustriais e agropecuários (BRASIL, 2011).

No Brasil o Programa de Incentivo às Fontes Alternativas de Energia Elétrica (PROINFA), é uma política pública direcionada ao incentivo de fontes renováveis conforme descrito no Decreto nº 5.025, de 2004, que foi instituído com o objetivo de aumentar a participação da energia elétrica produzida por empreendimentos com base em fontes eólicas, biomassa e pequenas centrais hidrelétricas (PCH) no Sistema Elétrico Interligado Nacional (SIN). Este programa prevê a implantação de 685,24MW de 27 usinas a base de biomassa, sendo garantida a contratação por um período de 20 anos pelas Centrais Elétricas Brasileira S.A (Eletrobrás).

A bioeletricidade no País teve um importante impulso com os Leilões de Fontes Alternativas (LFA), que foram criados para incentivar a diversificação da matriz de energia elétrica, incluindo além da biomassa, a energia eólica e as Pequenas Centrais Hidrelétricas (PCH), assim como, nos Leilões de Energia Nova (LEN) e de Leilão de Energia Reserva (LER), tem havido projetos a biomassa. No País 517 empreendimentos termelétricos a biomassa estão em operação, somando uma potência instalada de quase 14 GW. A biomassa da cana, essencialmente bagaço, é o principal combustível de 394 termelétricas, com uma potência de aproximadamente 11 GW (TOLMASQUIM, 2016).

Na definição de biomassa para a geração de energia não se contabiliza os tradicionais combustíveis fósseis, apesar destes também sejam derivados da vida vegetal (carvão mineral) ou animal (petróleo e gás natural). Apenas considera-se um recurso natural renovável, que pode se transformar em energia. Gómez *et al.*, (2011) a pirólise é descrita como um dos cinco processos de conversão térmica da biomassa que se caracteriza como biodegradação térmica do combustível sólido, a qual pode ser realizada em ausência completa de oxigênio ou em quantidades que a gaseificação não ocorra extensivamente, cujo objetivo principal é a

obtenção de biocombustíveis tecnicamente mais avançados de forma econômica e ambientalmente competitiva e sustentável e carvão vegetal.

O emprego de resíduos sólidos urbanos (RSU) em processo térmico pode contribuir para a diversificação do plano energético brasileiro. De acordo com PEDROZA *et al.* (2010), o uso de RSU como matéria-prima na obtenção de biocombustíveis a partir da aplicação de processo térmico, apresenta-se como uma alternativa ambientalmente viável, que tem como vantagens o fato de prevenir impactos ambientais futuros, advindos da disposição incorreta desse resíduo no meio ambiente e por possibilitar a obtenção de um produto de valor econômico.

A biomassa residual, proveniente do coco, é abundante em todo território nacional, estima-se que o Brasil produz cerca de dois bilhões de cocos por ano, o que acarreta em uma composição gravimétrica de 3 (três) milhões de toneladas anualmente. A parte dura e fibrosa, que representa 80% do peso total do fruto, acaba sendo descartada. Isso quer dizer que, para cada coco que teve o albume líquido consumido no país, um quilo e meio de lixo é gerado. (EBEL, 2013).

Os estados do Ceará e da Bahia produzem juntos mais de 9 milhões de toneladas desta biomassa, que poderiam gerar cerca de 1.774 GWh de energia na forma de calor, vapor ou termelétricidade (LIMA JÚNIOR *et al.*, 2014). De acordo com Shena (2015), alternativa para o aproveitamento da fibra da casca do coco é a geração de bio-óleo, através da pirólise. Já Macedo *et al.*, (2013), em suas pesquisas sobre a fibra da casca do coco verde informa que para tornar as moléculas de celulose mais acessíveis às enzimas, as celulases, que convertem os polímeros em açúcares que fermentam no processo de obtenção de etanol lignocelulósico.

Assim, a pesquisa da aplicação do processo de pirólise de resíduos sólidos urbanos-RSU para obtenção de seus produtos (líquidos e sólidos) mostra-se como uma importante alternativa de aproveitamento e agregação de valor ao resíduo ao transformá-lo em matéria-prima de processos. Nesse sentido buscou-se avaliar condições experimentais satisfatórias para obtenção de carvão, e bio-óleo, com o intuito de contribuir com ações de pesquisas voltadas a sustentabilidade, ao desenvolvimento regional relacionada a questões ambientais em função da política dos resíduos sólidos, no que tange a Lei 12.305/2010.

Por entender que o aproveitamento de resíduos sólidos urbanos quando associada à tecnologia de pirólise vir a ser uma alternativa no aumento da eficiência energética, uma vez que seus produtos apresentam um teor energético significativo acredita-se na relevância da pesquisa proposta e sua importância econômica e social.

2 OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Esta pesquisa tem como objetivo investigar condições experimentais para obtenção de carvão e bio-óleo a partir da degradação termogravimétrica dos resíduos de coco (*Coccus nucifera L*) da condição anã cultivado no estado do Tocantins.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Caracterizar a biomassa de coco (*Coccus nucifera L*) usada no experimento sob a forma de fibra;
2. Tratar piroliticamente a fibra de coco em um reator de pirólise de leito fixo utilizando como subsídios o delineamento organizacional experimental no processo de investigação dos efeitos provocados pelos fatores temperatura (°C), vazão de gás inerte (mL / min), tempo (min), e taxa de aquecimento (°C / min) na produção de carvão e bio-óleo;
3. Aplicar o balanço de massa nos resultados a fim de se obter os rendimentos produtos formados no processo de pirólise (carvão, bio-óleo e gás).
4. Avaliar e caracterizar a fase sólida produzidas na reação de pirólise do coco em reator de pirólise de leito fixo;
5. Determinar o modelo estatístico que represente a formação de produtos gasosos, líquidos e sólidos durante a pirólise de biomassa de coco;

3 REVISÃO DE LITERATURA

Sendo um dos principais produtos de consumo nas faixas litorâneas brasileiras, o coco (*Coccus nucifera L*) passa por um processo de franca expansão de produção e consumo.

O coco se destaca comercialmente nas regiões litorâneas, onde a venda de sua água é intensa, gerando uma grande quantidade de resíduos após o consumo. Outra modalidade de venda é na forma seca, tendo como principal produto de venda a sua polpa. Assim sendo, nota-se um crescente aumento na sua produção, tornando-o fato de preocupação no que se refere à produção de resíduos sólidos.

Segundo Cardoso e Gonzalez (2016), no Brasil com o crescente mercado do coco verde, a casca do coco verde, subproduto do uso e da industrialização da água de coco, ainda é em grande parte depositada em lixões e aterros sanitários. Este resíduo gera custos e impactos para a sociedade, agravados nas cidades litorâneas, onde o consumo de água de coco é mais elevado.

Pesquisadores da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária- EMBRAPA, Martins e Jesus Jr (2010), estimam que sejam descartados no Brasil cerca de sete milhões de toneladas de coco por ano. Vale ressaltar, que os resíduos de coco é um material nobre que pode ser aproveitado de várias formas, sendo este um material de alto valor para a indústria e para a agricultura.

Os resíduos sólidos, proveniente do consumo coco *in natura*, cujas cascas são ricas em fibras formam amontoados em locais inadequados tais como parques e calçadas onde esses produtos são comercializados, ou até mesmo quando depositado em terrenos baldios onde, normalmente é considerado lixo urbano. Estes degradam a paisagem, produzem mau cheiro, e colocam em risco o meio ambiente e a saúde pública.

Sabe-se que o acúmulo de resíduos sólidos contribui significativamente na proliferação de vetores como: moscas, mosquitos, baratas e roedores; transmissores de enfermidades dentre elas: febre tifoide, cólera, amebíase, giardíase, malária, febre amarela, dengue, leptospirose, peste bubônica e tifomurido.

É importante entender que o aproveitamento dos resíduos do coco, contribui para a preservação do meio ambiente, uma vez que sua decomposição na natureza leva cerca de 8 anos.

A aplicabilidade dos resíduos gerados na produção do coco *in natura* no processo de geração de energias renováveis pode gerar subprodutos energéticos que torne o processo muito rentável e recomendável ao meio ambiente. Sabe-se que o Brasil possui um enorme

potencial na geração de energias renováveis. O Ministério de Minas e Energias (MME) prevê que até o fim de 2015 as energias renováveis correspondam a 42,5% de toda a matriz energética brasileira em 2015. O destaque fica para o crescimento da participação das energias renováveis alternativas à geração hidrelétrica, como a eólica, a solar e a biomassa (GÓMEZ, 2011).

Entende-se por biomassa qualquer recurso renovável oriundo de matéria orgânica (de origem animal ou vegetal) que pode ser utilizada na produção de energia.

A biomassa gerada pelas cascas do coco pode ser utilizada na produção de carvão vegetal, gás combustível ou ainda de bio-óleo por intermédio do processo termoquímico de pirólise. O uso dessa biomassa na produção de carvão ativado o confere uma agregação de valor e formação de renda para a comunidade onde se descarta esses produtos o que também contribui para a diminuição de impactos à natureza.

Gómez *et al.*, (2011) informa que a pirólise é um dos cinco processos de conversão térmica da biomassa que se caracteriza pela biodegradação térmica do combustível sólido, a qual pode ser realizada em ausência completa de oxidante ou em quantidades que a gaseificação não ocorra extensivamente, cujo objetivo principal é a obtenção de biocombustíveis tecnicamente mais avançados de forma econômica e ambientalmente competitiva e sustentável.

3. 1. ORIGEM, MORFOLOGIA E ECOFISIOLOGIA DO COQUEIRO

As diversas variedades do coqueiro tem histórico divergente entre os autores, sendo que alguns defendem que surgiu no Pacífico, porém, de acordo com De Candole (1985) *apud* Silveira (2008), a origem vem do Continente Asiático e o seu cultivo foi disseminado em todos os continentes.

As diferentes espécies do coqueiro citadas por Silveira (2008), que são o coqueiro gigante, o coqueiro anão e o híbrido têm suas características distintas, sendo que o híbrido é fruto do cruzamento das duas espécies anteriores e tem como características a produção de frutos grandes e com maior quantidade de polpa e água, produção precoce, em média a partir do terceiro ano.

O coqueiro gigante começa a florescer e produzir fruto a partir do sexto ano em média, pode alcançar uma altura 18 metros, seu fruto tem tamanhos variados. Sua polinização é cruzada, é uma planta que se adapta em qualquer lugar e seu período de reprodução econômica em condições favoráveis pode durar até 60 anos, visto que há uma produção média

de 50 a 80 frutos ao ano. Estas plantas têm estipe com circunferência de 84 cm em média e os comprimentos de suas folhas podem variar, mas fica com tamanho por volta de 5,5m, sendo que a produção é contínua (SIQUEIRA, 2002).

O coqueiro anão cresce em média 10 m, é uma planta susceptível a pragas, sofre com a falta de água, mas seu fruto é grande, tem maior quantidade de poupa e água. Sua produtividade econômica é de 40 anos, produzindo 100 a 120 frutos ao ano, sua fecundação é por autopolinização, (MARTINS *et al.*, 2011)

O coqueiro gigante e o anão foram importados em diversas etapas e de várias regiões do mundo, dentre elas à Índia, Malásia e Costa do Marfim. Sendo que Silveira, (2008) menciona que a primeira ocorreu por volta de 1925, em meio aos interessados estão investidores e pesquisadores como a EMBRAPA para montar seu banco de dados.

Segundo Joly (1966) *apud* Silveira (2008) o coqueiro possui a classificação taxonômica conforme Tabela1.

Tabela 1: Classificação Taxonômica do coqueiro

Divisão	Espermatófita
Classe	Angiosperma
Sub Classe	Monocotyledoneae
Ordem	Palmales
Família	Palmae
Sub família	Cocoidae
Gênero	Cocos
Espécie	Coco <i>nucifera</i> , L.
Nome Vulgar	Coqueiro

Fonte: Joly, 1966, *apud* Silveira, (2008)

Em conformidade com Mattos *et al.*, (2013), a casca de coco verde e suas partes são descritos conforme figura 2.

- **Epicarpo:** camada externa; é a “casca” do fruto;
- **Mesocarpo:** Camada localizada entre o epicarpo e o endocarpo, parte rica em fibras.
- **Endocarpo:** (camada pétrea) mais interna que o pericarpo, é a parte dura que envolve a semente, possui três depressões circulares na base (carpelos) por onde forma o embrião;
- **Albúmen:** (endosperma) é o tecido que contem substâncias nutritivas na semente.

O coqueiro é uma planta que apresenta contínuo florescimento e frutificação ao longo do ano de acordo com a Figura 1.

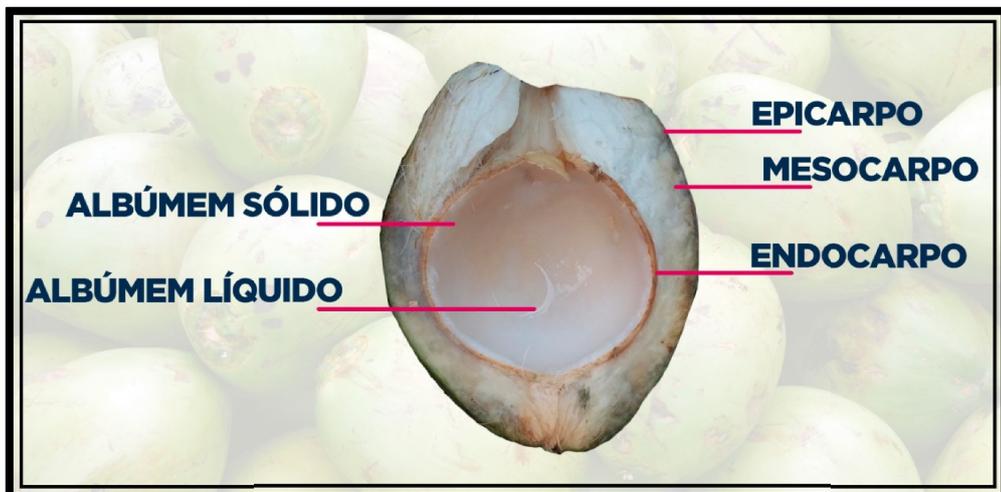
Figura 1: Árvore do coqueiro e fruto



Fonte: Autor, (2017)

O fruto do coqueiro, Figura 2, é constituído por albúmen líquido (água de coco), albúmen sólido ou amêndoa, endocarpo conhecido popularmente como “Quenga” e casca. A casca representa em torno de 57% do fruto sendo composta pelo mesocarpo (fibra e pó) e epicarpo (camada mais externa). O volume e o peso da casca variam com as condições e da forma climáticas da região de plantio, a adubação, os tratos culturais e fitossanitários do coqueiro e a variedade cultivada (MARTINS; JESUS Jr, 2010).

Figura 2: Corte longitudinal do coco, ilustrando as respectivas partes.



Fonte: Autor, (2017)

Segundo Aragão *et al.*, (2002), o albúmen líquido é formado após dois meses da inflorescência atingindo um volume entre 300 a 600mL, dependendo da variedade em frutos com idade de 6 a 7 meses. Como amadurecimento do fruto ocorre à formação do albúmen sólido e o volume do líquido diminui.

O mesocarpo constitui o material fibroso do fruto, que apresenta elevada elasticidade e resistência à umidade e a altas variações climáticas, sendo formada de lignina e celulose de biodegradação lenta (VALE; SOARES; CASAGRANDE, 2007).

A Figura 3 mostra a imagem da fibra de coco obtida após trituração.

Figura 3: Imagem da fibra de coco da baía



Fonte: Autor, (2017)

A Tabela 2 apresenta a composição química de algumas fibras naturais, dentre elas a composição da fibra do coco segundo Faruk *et al.*, (2012).

Tabela 2: Composição química de algumas fibras naturais

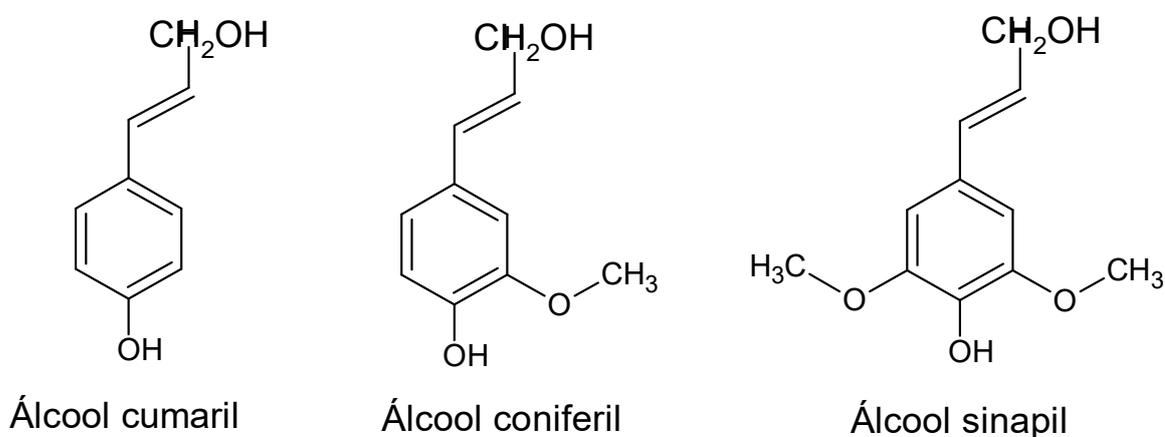
	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)	Extrativos (%)
Coco	32-43	0,15-0,25	40-45	-
Linho	71	18,6-20,6	2,2	1,5
Cânhamo	68	15	10	0,8
Juta	61-71	14-20	12-13	0,5
Rami	68,6- 76,2	13-16	0,6-0,7	0,3
Sisal	65	12	9,9	2

Fonte: Adaptado de FARUK *et al.*,(2012).

De acordo com a Pesquisadora Correa (2006), o processamento dos resíduos do coco geram três tipos de fibras, que são classificadas em: fibra branca longa, fibra marrom longa e fibra marrom curta. A fibra branca, conforme com a Figura 3 é extraída da casca do coco-verde com 8 a 10 meses de idade; é mais fina, mais longa e mais macia do que a fibra marrom. A fibra marrom longa pode ser fina ou grossa. As fibras marrons são extraídas de cocos maduros com aproximadamente 12 meses de idade.

A lignina é uma macromolécula aromática, altamente irregular em sua constituição amorfa, possui composição elementar carbono, hidrogênio e oxigênio. É um polímero complexo responsável pela formação da parede celular que tem alto peso molecular e como base estrutural unidades fenil - propano e provavelmente está ligada aos Polissacarídeos (polioses) da madeira. De acordo com Silveira (2009), a lignina apresenta um papel importante no transporte de água, nutrientes e metabolitos, sendo responsável pela resistência mecânica de vegetais conforme Figura 4.

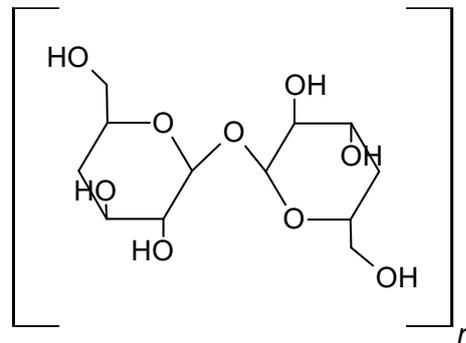
Figura 4: Principais componentes da lignina.



Fonte: adaptada de Mohan, T. *et al.*, (2006)

A Celulose é um polissacarídeo de característica fibrosa localizada dentro das células das plantas. É um carboidrato insolúvel componente da parede celular da célula vegetal que se apresenta na forma de microfibrilas que se interligam através de pontes de hidrogênio apresentando uma estrutura linear e constituída por um único tipo de unidade de açúcar. A celulose apresenta fórmula molecular empírica $(C_6H_{11}O_5)_n$ (SUMMERSCALES, 2010). A Figura 5 mostra a fórmula molecular da glucose, unidade que se repete na formação da celulose.

Figura 5: Estrutura de uma cadeia de celulose.

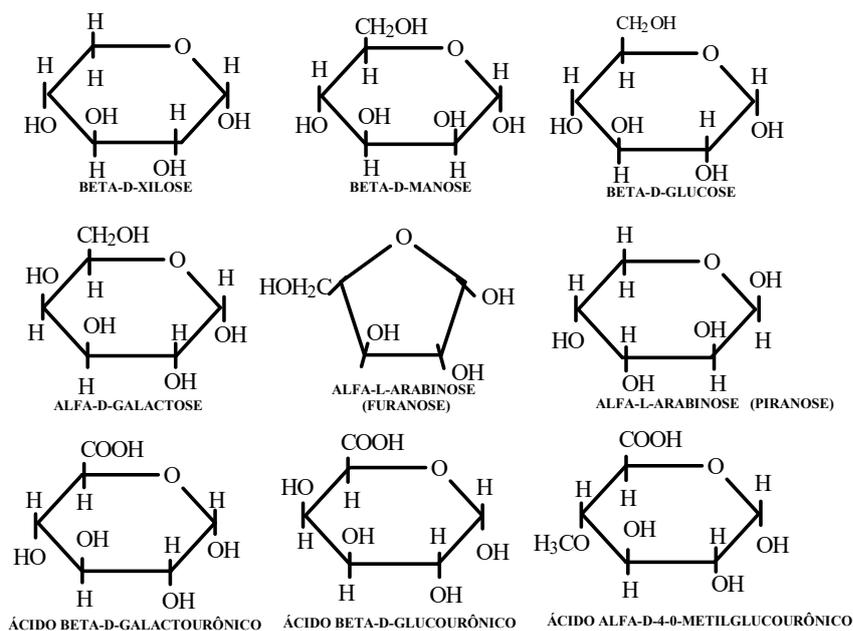


Fonte: adaptada de Mohan, T. *et al.*, (2006)

A hemicelulose é constituída de polímeros que possuem em sua composição diferentes unidades de açúcares que formam polímeros de cadeias ramificadas e curtas (SCHELLER e ULVSKOV, 2010).

De acordo com Sun *et al.*, (2014), a hemicelulose é responsável por cerca de 25 a 35% da composição da biomassa e apresentam inúmeras aplicações, desde bio-materiais (filmes, fibras, biocompósitos), produtos químicos como aditivos químicos à produtos farmacêuticos para tratamento de feridas. A Figura 6 mostra os monossacarídeos presentes na Hemicelulose.

Figura 6: Estruturas químicas das Hemicelulosas.



Fonte: adaptada de Almeida, (1988).

3.2. PRODUÇÃO MUNDIAL, NACIONAL E REGIONAL DO COCO

Em concordância com FOALE e HARRIES (2009), o coqueiro encontra-se em mais de 200 países diferentes, sendo encontrado em grandes plantios entre os paralelos 23°N e 23°S. Atualmente o plantio comercial do coqueiro existe em cerca de 90 países que possuem características favoráveis como tipo solo arenosos, intensa radiação solar, umidade e boa precipitação. Destes, 80% da área plantada situa-se na Ásia (FONTES; WANDERLEY, 2010). A Indonésia com uma área de plantio de 2.950.000 ha se destaca como o maior produtor mundial de coco (MARTINS e JESUS JÚNIOR, 2010), como mostra Tabela 3.

Tabela 3: Produção e área colhida dos principais países produtores de coco, em 2012.

País	Área colhida (ha)	Produção (1.000 t)
Indonésia	3.000.000	18.000.000
Filipinas	3.573.806	15.862.386
Índia	2.132.240	10.560.000
Brasil	257.742	2.888.532
Mundo	12.114.141.37	60.048.837.15

Fonte: Organização de alimentos e de agricultura das Nações Unidas - FAO (2014) com adaptações.

Siqueira *et al.*,(2002) e Aragão *et al.*, (2010), informam que a produção mundial sucedem de pequenos produtores, com áreas de até 5 ha que somados compõe cerca de 90% da produção do mundo. No Brasil, se repete com cerca de 70% da exploração de coqueiro com propriedades de até 10 ha. A evolução tecnológica possibilita aos pequenos produtores o cultivo adequado ao passo que fortalece os agros ecossistemas frágeis.

O Brasil, a partir de 1990 apresenta uma crescente na produção, deixando de ocupar 10ª posição no ranking mundial, com uma produção ao redor dos 477 mil toneladas de coco para assumir a 4ª maior em 2008, com uma produção aproximada de 2,8 milhões de toneladas, em uma área colhida de 287 mil ha de coqueiros.

Quando comparado aos países da América do Sul a produção brasileira é responsável por mais de 80% como indica a Tabela 4.

Tabela 4: Produção e área colhida dos principais países produtores de coco na América do Sul, em 2012.

País	Área colhida (ha)	Produção (1.000 t)
Brasil	257.742	2.888.532
Venezuela	19.000	165.000
Guiana	17.000	80.000
Colômbia	12.900	102.000
Equador	3.300	20.000
Peru	2.472	29.687
Suriname	550	4.000
Guiana Francesa	65	350
América do Sul	313.029	3.289.569

Fonte: Organização de alimentos e de agricultura das Nações Unidas- FAO, (2014)

O avanço do limite agrícola com cultivo de coqueiros do tipo Anão e híbridos podem ser os fatores que contribuíram com esta posição de liderança dada ao país. A tecnologia em quesitos como adubação, sistemas intensivos de cultivos, variedades melhoradas, entre outros também possui sua parcela de contribuição.

Silveira (2008) informa que os primeiros relatos da existência do coqueiro no Brasil estão no “Tratado Descritivo do Brasil” feito por Gabriel Soares em 1587, que descreveu que estas palmeiras se adaptaram bem na Bahia, produzindo fruto em cinco e seis anos, melhor que na Índia que dariam frutos em 20 anos.

O coqueiro gigante foi introduzido pela primeira vez no Brasil em 1553, no Estado da Bahia, sendo procedente das ilhas de Cabo Verde. A origem remota desse material seria a Índia ou Sri Lanka, de onde cocos teriam sido introduzidos em Moçambique (MARTINS; JESUS Jr, 2010). Nos quadros 1 e 2 estão um resumo das datas de importação dos coqueiros gigante e anão nos estados brasileiros desde o século XV, período que ocorreu as primeiras importações do fruto com intuito de plantio e comercialização do fruto (MARTINS *et al*, 2011). O quadro 1 apresenta a introdução do cultivo de coqueiros gigante nos estados brasileiros e suas respectivas origens.

Quadro 1: Introdução do cultivo de coqueiros gigante nos estados brasileiros por meio de importação

Ano	Ecotipo	Origem	Procedência	Importador	Local de Plantio
1553	Gigante	Índia ou Sri Lanka	Ilhas do Cabo verde	Portugueses	Bahia
1939	Cabloco	Kuala Lampor	Malásia	Paulo Burte e Carlos Browne	Cabo Frio- RJ
1978	Gigante Oeste africano	Sudeste asiático	Costa Marfim	CEPLAC	Uma-BA
1981	Gigante Oeste africano	Sudeste asiático	Costa Marfim	Sococo	Mojú-PA
1983	Gigante Oeste africano da Malásia, da Polinésia, dentre outros.	Sudeste Asiático, Malásia, Taiti, Fiji, Tonga	Costa Marfim	Embrapa	Neópolis- SE

Fonte: Martins *et al.*, (2011)

O coco anão foi introduzido no Brasil bem mais tarde que o coco gigante, os dados nos mostra que somente no século XIX foi feito as primeiras importações fruto Martins *et al.*, (2011).

Quadro 2: Introdução do cultivo de coqueiros anão nos estados brasileiros por meio de importação.

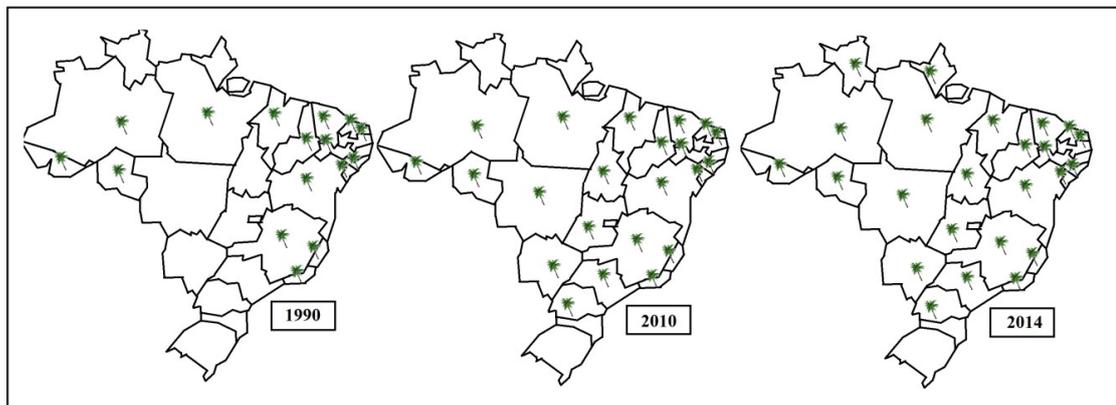
Ano	Ecotipo	Origem	Procedência	Importador	Local de Plantio
1925	Anão verde	Desconhecida	Índia	Ministério da Agricultura	RJ, BA e PE
1938	Anão amarelo	Malásia	Malásia	Paulo Burle e Carlos Browne	Araruama, Cabo Frio - RJ
1939	Anão vermelho e ano verde	Malásia	Malásia	Paulo Burle e Carlos Browne	Araruama, Cabo Frio - RJ
1978	Anão amarelo e anão vermelho	Malásia e Camarões	Costa do marfim	CEPLAC	Ilhéus - BA
19891	Anão amarelo	Malásia	Costa do Marfim	Sococo	Mojú - PA
1982	Anão amarelo e anão vermelho	Malásia e Camarões	Costa do Marfim	EMBRAPA	Sergipe

Fonte: Martins *et al.*, (2011)

No Brasil, o cultivo do coco proveniente da Ilha de Cabo Verde se deu em meados de 1953, no estado da Bahia, o que justifica a denominação coco da baía (ARAGÃO *et al.*, 2010). A partir da Bahia, a cultura do coqueiro difundiu-se pela maior parte do litoral nordestino, principalmente por ser uma frutífera típica de clima tropical onde encontrou condições adequadas para cultivo.

Apesar de até 1990 o cultivo de coqueiro se limitar às regiões Norte e Nordeste, atualmente, pode-se observar que o cultivo de coqueiros ocorre em quase todas as unidades da federação brasileira segundo Figura 7.

Figura 7: Avanço do Cultivo de coqueiros no Brasil 1990, 2010 e 2014.



Fonte: Martins; Jesus Júnior (2010) e (2014)

O Brasil possui cerca de 280 mil hectares plantados com coqueiro, com uma produção equivalente a dois bilhões de frutos (FAO, 2011). Constata-se que desde 1990, ocorre a interiorização do cultivo no País e uma ampliação acelerada de coco tal como Figura 7. A Tabela 5 informa às regiões que constituem a produção do coco brasileiro, destacando as duas que apresentam cerca de 70% da produção nacional (IBGE, 2014).

Tabela 5: Área planta e produção de frutos do coco nas regiões do Brasil

Regiões do Brasil	Área plantada (ha)	Produção (mil frutos)
Nordeste	208.977	1.345.962
Norte	27.314	252.406
Sudeste	20.471	315.714
Centro Oeste	2.752	37.190
Sul	223	3.082
Total	259.737	1.954.354

Fonte: IBGE (2014).

A produção de coco foi bastante estimulada e desenvolvida em várias regiões do país, as maiores plantações e produções se agrupam na faixa litorânea do Nordeste e parte da região Norte do Brasil, sendo que a maior área contínua de cultivo no mundo se encontra no meio da Floresta Amazônica, no Pará. A Tabela 6 apresenta as variedades de coqueiros plantados no Brasil.

Tabela 6: Variedades de coqueiros cultivados no Brasil

Características	Variedades de Coqueiros		
	Anão	Híbrido	Gigante
floração (ano)	2 a 3	3 a 4	5 a 7
Vida útil	30 a 40	50 a 60	60 a 80
Tamanho do fruto	Pequeno	Médio	Grande
Porte da árvore (m)	8 a 10	20	35
Produção (frutos/planta/ano)	150 a 200	130 a 150	60 a 80
Produtividade (frutos/ha)	30 a 40 mil	20 a 24 mil	8 a 12 mil
Massa (peso) do fruto (g)	900	1200	1400
Massa (peso) da noz (g)	550	700	800
Massa (peso) do albúmen sólido (g)	250	400	350

Fonte: Aragão *et al.*, (2010)

A produção de coco no Brasil encontra-se em expansão. Marinho *et al.*,(2006) e Fontes (2010), destacam o nordeste em termos de produtividade, como a maior participação na produção de coco , o que vai de encontro ao rendimento da cultura decorrência da variedade de coco cultivada, o coqueiro Gigante. Além do modo de cultivo, que é a semi extrativista destinado a produção de coco seco assim como a tecnologia empregada. As demais regiões são predominantes o cultivo de coco anão e ou híbridos (resultado do cruzamento do Anão com Gigante, com dupla finalidade comercial) para a produção de água (coco verde). Dentre as variedades cultivadas no País estão a do coqueiro Gigante, Anão e o híbrido.

O coqueiro gigante, variedade Typicar Nar, é uma variedade rústica, de crescimento rápido e fase vegetativa longa, iniciando o florescimento entre 5 a 7 anos. No Brasil, é muito

empregado *in natura* para uso culinário (na produção de doces, bolos etc.), bem como na agroindústria de alimentos para leite de coco, farinha de coco, entre outros. Enquanto que o coqueiro Anão constitui-se na variedade de coqueiro mais utilizada comercialmente no Brasil, a variedade Anã apresenta desenvolvimento vegetativo lento, é precoce, iniciando a produção em média com dois a três anos após o plantio. Os frutos do coqueiro Anão destinados ao consumo *in natura* de água de coco devem ser colhidos, principalmente, entre o sexto e o sétimo mês, após a abertura natural da inflorescência (MARTINS; JESUS Jr 2014).

O coqueiro híbrido originado do cruzamento entre um coqueiro Gigante e um coqueiro Anão que pode ser obtido tanto natural (realizado principalmente por abelhas) quanto artificialmente. Rodrigues *et al.*, (2016), conceitua o processo de hibridação como o cruzamento de indivíduos ou grupos geneticamente distintos, podendo envolver cruzamentos dentro de uma única espécie ou cruzamentos entre espécies distintas (hibridação interespecífica).

O Tocantins, estado mais novo da federação, detém regiões que são favoráveis com boas condições climáticas e solo adequado para o cultivo e produção do coco. Na tabela 7 é possível perceber que, ao longo dos anos, cidades do Tocantins produtoras de coco verde apresentam uma constância no plantio do coco verde destinado ao consumo da água.

Tabela 7: Área Colhida da cultura do coco

Área colhida no estado do Tocantins em hectares					
Municípios	Anos				
	2010	2012	2013	2014	2015
Palmas	-	30	23	-	-
Araguaína	85	120	120	118	123
Porto Nacional	107	115	100	100	-
Monte do Carmo	220	250	150	150	-
Wanderlândia	130	130	130	129	130
Filadélfia	20	20	20	21	21
Babaçulândia	4	4	4	5	8

Fonte: IBGE Produção Agrícola Municipal – lavoura permanente.

O Estado exporta frutos para Distrito Federal, Goiás, Maranhão, Minas Gerais e São Paulo. Entre os municípios produtores, destacam-se Porto Nacional, Araguaína, Wanderlândia, Filadélfia, Monte do Carmo sendo este último, possui a maior área colhida no estado. Com o crescimento da produção, ocorre a variedade nas espécies, sendo que o coqueiro anão e híbrido são mais indicados à produção de coco verde (água de coco), por serem mais produtivos que o coqueiro Gigante. Segundo dados do levantamento sistemático da produção agrícola - LSPA estima-se que no ano de 2016, a produção do coco (mil frutos) no estado do Tocantins seja de 8.662 o que caracteriza um aumento em cerca de 80% quando comparado ao ano de 2015 que foi de 4.711. Na tabela 8 é possível observar a produção de coco da baía no estado do Tocantins referente aos anos de 2010 a 2015.

Tabela 8: Unidades de Coco da baía nos anos de 2010 a 2015

Produção do Coco-da-baía no estado do Tocantins em unidades					
Municípios	Anos				
	2010	2012	2013	2014	2015
Palmas	-	300	230	-	-
Araguaína	1.275	1.800	1.748	1.805	1.882
Porto Nacional	2.140	2.200	1.500	2.000	-
Monte do Carmo	4.400	4.400	2.250	3.000	-
Wanderlândia	1.300	1.430	1.382	1.393	1.390
Filadélfia	230	232	216	229	231
Babaçulândia	40	40	43	55	88

Fonte: IBGE Produção Agrícola Municipal – lavoura permanente.

3.3 APROVEITAMENTOS DE RESÍDUOS DA PRODUÇÃO DE COCO

Coelho *et al.*, (2001), informam que os resíduos sólidos orgânicos são materiais ricos, e servem como fonte de proteínas, enzimas e óleos essenciais, passíveis de recuperação e aproveitamento.

No Brasil, a lei nº 594, de 24 de dezembro de 1948 concede incentivos ao uso da fibra de coco. Qualquer empresa legalmente constituída para a exploração industrial da fibra, com o aproveitamento da matéria prima nacional, possui isenção de imposto de importação e taxas aduaneiras. Ao gozarem dos benefícios, as empresas estarão obrigadas a submeter

previamente a exame e aprovação do Ministério do Trabalho, Indústria e Comércio todos os planos, permitir as visitas de alunos de determinados cursos, quando acompanhados de professores e não acarretarem perturbações do serviço entre outras obrigações. A isenção dos direitos de importação somente será concedida quando os maquinismos e materiais destinados à fábrica não tiverem similares no país, nos termos da legislação vigente. A falta de cumprimento de qualquer das obrigações assumidas pela empresa, será punida com a multa, a juízo do Ministério do Trabalho, Indústria e Comércio sendo dever operar sempre o aproveitamento de matéria prima nacional.

Senhoras (2004), informa que os resíduos proveniente da produção do coco podem ser aproveitados na indústria de tintas, na indústria automobilística (confecção de estofamentos de automóveis), fabricação de capachos para utilização em portas de residências ou condomínios, indústria da construção civil como carga para preparação de alguns tipos de cimento, na produção de briquetes para geração de energia.

Cabral (2015) buscou avaliar o potencial da casca de coco verde como matéria-prima na produção de etanol de segunda geração. Satiro *et al.*, (2012), também estudou a possibilidade de usar a fibra da casca do coco verde como matéria-prima para a obtenção de etanol lignocelulósico, através da deslignificação das fibras e obtenção de açúcares fermentáveis.

De acordo com Pereira (2012), a fibra de coco pode ser empregada na construção civil sob a forma pranchas pré-moldadas ou na utilização do fibro cimento devido a sua resistência e durabilidade.

Para Mattos *et al.*, (2011), a fibra de coco pode ser empregada em diversas finalidades como estofamento de veículos, colchões, tecidos, manta geotexteis, substrato agrícola, dentre outros.

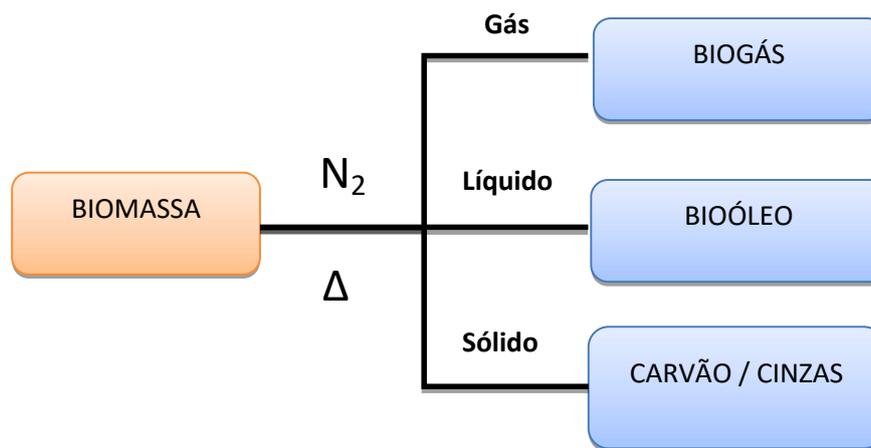
Segundo Silva (2008), o endocarpo *in natura* pode ser comercializado para a produção de carvão ativado e ou combustível, dado o seu poder calorífico. Atualmente, este material vem sendo utilizado para revestimento de paredes e móveis na forma de pastilhas, dentre outros produtos ligados a atividades artesanais.

3.4 PIRÓLISE

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 Figura 8 apresenta o diagrama do processo de pirólise.

Figura 8: Pirólise de biomassa e seus produtos



Fonte: Cortez *et al.*, (2006)

No processo de pirólise ocorre a ruptura de ligações carbono-carbono e a formação de ligações carbono-oxigênio. Trata-se portanto de um processo de oxidação e redução no qual uma parte da biomassa é reduzida a carbono, enquanto a outra é oxidada e hidrolisada, originando compostos fenólicos, carboidratos, álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos (GOMÉZ, 2011).

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.

Os processos de pirólise conhecidos são três: Pirólise lenta, Pirólise rápida e Ultrarrápida ou flash. Sánchez e Campo (2003) informam que diferença entre a pirólise lenta e a rápida é que na primeira a produção de carvão vegetal é maximizada em detrimento dos produtos líquidos e gasosos, enquanto que, na segunda objetiva-se a obtenção de gases e líquidos.

O processo pirolítico flash tratado como um processo independente dos demais, apesar de ser uma conversão térmica, ocorre em altas temperaturas (850°C - 900°C) possui como características longos tempos de residência, elevadas taxas de aquecimento, e biomassa com

baixa granulometria (GOMÉZ, 2011). A Tabela 9 mostra dados experimentais obtidos durante a degradação térmica da madeira nas principais variantes de processo.

Tabela 9: Rendimentos obtidos em diversos tipos de pirólise de madeira

Processo	Condições Operacionais	Líquido	Sólido	Gás
		(%)	(%)	(%)
Pirólise lenta	Temperatura baixa, em torno de 400° C Tempo de residência – horas/ dias	30	35	35
Pirólise de gaseificação	Temperatura elevada, em torno de 800° C Tempo de residência dos vapores longos	5	10	85
Pirólise rápida	Temperatura moderada, em torno de 500° C Tempo de residência dos vapores abaixo, em torno de 1 segundo.	75	12	13
Pirólise intermediária	Temperatura moderada, em torno de 500° C Tempo de residência dos vapores moderado, em torno de 10 a 20 segundos.	50	20	30

Fonte: Bridgwater (2006) *apud* Dal Molin, Daniela (2015)

O principal equipamento de uma pirólise é o reator. Sendo os dois tipos principais o reator leito fixo e o de leito fluidizado (ZHANG *et al.*, 2012). O reator de leito fixo é constituído por estruturas tubulares de aço inox ou quartzo, onde o gás de arraste atravessa o compartimento da biomassa empurrando os produtos gasosos e líquidos (biogás e bio-óleo) para fora do sistema enquanto que os produtos sólidos (carvão e cinzas) permanecem estacionários.

3.5 EXPERIÊNCIAS DA PIRÓLISE DE FIBRA DE COCO

Yang *et al.*, (2010), utilizaram cascas de coco para preparar carvão ativado utilizando agentes tais como vapor, CO₂ e uma mistura de vapor – CO₂ com aquecimento por microondas, de modo a comparar a estrutura porosa e rendimento do carvão ativado. A carbonização foi realizada a 1000 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min durante 2 horas, em atmosfera de nitrogênio (100 mL/min). Segundo os autores, os resultados experimentais mostraram que a área de superfície determinada, pela técnica BET, independente do agente de

ativação, resultando em área de superficial de $2000 \text{ m}^2/\text{g}$. O tempo de ativação utilizando o aquecimento por microondas é muito mais curto quando comparado com os métodos convencionais de aquecimento.

De acordo com Yang *et al.*, (2010) os dados obtidos em sua pesquisa mostram que o carvão ativado preparado usando ativação com CO_2 teve a maior área superficial, no entanto o tempo de ativação foi de aproximadamente 2,5 vezes maior do que a ativação utilizando vapor ou mistura de vapor - CO_2 . Foi observado também que a estrutura química do carvão ativado examinada, por espectros infra-vermelho, não mostrou qualquer variação na superfície dos grupos funcionais do carbono ativado que foi preparado utilizando diferentes agentes de ativação.

Cazetta *et al.*, (2011), realizaram uma pesquisa objetivando a produção de carvão ativado a partir de casca de coco com impregnação de NaOH nas razões NaOH /Carvão (m/m) iguais a 1:1; 2:1 e 3:1. Verificou-se que os carvões ativados produzidos são essencialmente microporosos e que a área superficial era da ordem de $783 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para a razão NaOH / Carvão 1:1, de $1842 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para a razão 2:1 e $2825 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para o carvão 3:1. O equilíbrio de adsorção e cinética do azul de metileno para o carvão de razão NaOH/ Carvão de 3:1 foi realizado. Os dados experimentais foram ajustados aos quatro modelos de isothermas (Langmuir, Freundlich, Toth e Redlich-Peterson), e foi observado que o modelo de Langmuir apresentou o melhor ajuste, mostrando máximo a capacidade de adsorção em monocamada de $916 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

Mediante Cazetta *et al.*, (2011) os estudos cinéticos demonstraram que os dados experimentais seguem o modelo pseudo-segunda ordem. O mecanismo do processo de adsorção foi descrito a partir do modelo de difusão intrapartícula. Esse tipo de carvão tem uma elevada área superficial e mostrou-se um adsorvente eficiente para a remoção do corante a partir de soluções aquosas. Os resultados deste estudo mostraram que o carvão com razão 3:1 apresentou boa evolução e alta superfície. Devido às suas características químicas e texturais, o carvão ativado de casca de coco obtida neste trabalho é potencial para o tratamento de água e efluentes para a remoção de alguns poluentes orgânicos.

Anirudhan e Sreekumari (2011) investigaram o carvão ativado obtido dos resíduos de coco como um adsorvente adequado para a remoção de íons de metais pesados tais como Pb(II), Hg(II) e Cu(II) de efluentes industriais. As soluções de metal de várias concentrações no intervalo de 10 a 300 mg/L foram preparadas adicionando água destilada, a partir de uma solução estoque de 1000 mg/L. Os experimentos de adsorção foram realizados em Erlenmeyer de 100 mL a 30°C e 200 rpm. As soluções foram centrifugadas e as concentrações de íons

metais investigados pelo método do espectro de absorção atômica- AAS. A absorção de íons metálicos foi calculada com a abordagem nas suas concentrações iniciais e finais. Concluiu-se que o carvão ativado pode ser utilizado como adsorvente para a remoção de íons Pb(II), Hg(II) e Cu(II) em efluentes industriais sendo potencialmente de baixo custo.

Em conformidade com Anirudhan e Sreekumari (2011), ensaio de adsorção de lote mostrou que o grau de adsorção de metal era dependente da concentração do metal, tempo de contato, pH, dose de carbono e força iônica. Observou-se que a máxima remoção dos íons metálicos no pH 6.0 para Pb(II) e Cu(II) e pH 7.0 para Hg(II). A cinética de adsorção é rápido nos primeiros 30 min. e o equilíbrio foi alcançado em 3 h. A adsorção segue uma cinética de pseudo segunda ordem. Os modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich foram usados para representar os dados experimentais e dados de equilíbrio. A capacidade de adsorção de monocamada encontrada foi de 92,72 mg/g para Pb(II), para Hg(II) de 78,84 mg/g e 73,60 mg/g de Cu(II) a 30° C. A capacidade de adsorção de carvão ativado encontrada, foi relativamente elevado em comparação com alguns outros adsorventes relatados na literatura. A utilidade do adsorvente foi testada usando amostras de efluentes industriais.

Cazetta *et al.*, (2011) realizaram uma pesquisa objetivando a produção de carvão ativado a partir de casca de coco com impregnação de NaOH nas razões NaOH/Carvão (m/m) iguais a 1:1; 2:1 e 3:1. Verificou-se que os carvões ativados produzidos são essencialmente microporosos e que a área superficial era da ordem de 783 m² g⁻¹ para a razão NaOH/Carvão 1:1, de 1842 m² g⁻¹ para a razão 2:1 e 2825 m² g⁻¹ para o carvão 3:1. O equilíbrio de adsorção e cinética do azul de metileno para o carvão de razão NaOH/Carvão de 3:1 foi realizado. Os dados experimentais foram ajustados aos quatro modelos de isothermas (Langmuir, Freundlich, Toth e Redlich-Peterson).

Em Cazetta *et al.*, (2011), foi observado que o modelo de Langmuir apresentou o melhor ajuste, mostrando máximo a capacidade de adsorção em monocamada de 916 mg g⁻¹. Os estudos cinéticos mostraram que os dados experimentais seguem o modelo pseudo-segunda ordem. O mecanismo do processo de adsorção foi descrito a partir do modelo de difusão intrapartícula. Esse tipo de carvão tem uma elevada área superficial e mostrou-se um adsorvente eficiente para a remoção do corante a partir de soluções aquosas. Os resultados deste estudo mostraram que o carvão com razão 3:1 apresentou boa evolução e alta superfície. Devido às suas características químicas e texturais, o carvão ativado de casca de coco obtida neste trabalho é potencial para o tratamento de água e efluentes para a remoção de alguns poluentes orgânicos.

Njoku, *et al.*, (2014), realizaram uma pesquisa científica sobre o carbono ativado produzido a partir do coco para a remoção do pesticida carbofurano. A fibra do coco foi quimicamente modificada por H_3PO_4 com uma razão de impregnação de 1: 1 e depois ativado a $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h. O carvão ativado produzido foi caracterizado por medição da área de superfície, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e microscopia eletrônica de varredura. O material tinha uma área de superfície BET de $483\text{ m}^2/\text{g}$ e um volume de poro cumulativo de $0,21\text{ cm}^3/\text{g}$. Mais de 80% de solução de carbofurano a 250 mg/L foi adsorvido em 4 h a $30\text{ }^\circ\text{C}$ e a adsorção não era dependente do pH devido à natureza não-iônico do pesticida. A cinética de adsorção foi melhor representada pelo modelo de pseudo-segunda ordem.

Para Njoku, *et al.*, (2014), os dados de equilíbrio de adsorção foram melhor representados pelo modelo de Freundlich não-linear. Os parâmetros termodinâmicos obtidos mostraram que a adsorção foi espontânea e endotérmica. Os mecanismos de adsorção foram analisados usando difusão intraparticular e modelo cinético de Boyd, e difusão do filme foi confirmada como o controle do processo. Os pesquisadores concluíram que o carvão ativado empregado é um adsorvente eficiente para a remoção do pesticida não iônico, como o carbofurano em solução aquosa.

Tan *et al.*, (2014) utilizaram carvão ativado de casca de coco comercial impregnado com NaOH para investigar a eficiência de material na adsorção de CO_2 numa coluna de leito fixo. Os parâmetros de modificação investigados, foram a concentração de NaOH (24 e 48%) e tempo de residência (1 e 4 h).

Segundo Tan *et al.*, (2014) os resultados mostraram que uma concentração de NaOH a 32% com um tempo de 3 h possuía uma melhor capacidade de adsorção de CO_2 . O carvão ativado modificado foi caracterizado por adsorção de nitrogênio, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier. Os efeitos da concentração de CO_2 (%) na alimentação, a temperatura de adsorção, a taxa de fluxo de alimentação e a quantidade de adsorvente na coluna foram investigadas nos ensaios de adsorção. A capacidade máxima de adsorção de CO_2 no presente estudo foi de $27,10\text{ mg/g}$ a $35\text{ }^\circ\text{C}$. Este estudo também sugere que carvão ativado NaOH-modificado é um bom adsorvente do gás investigado.

Mohamed *et al.*, (2015) estudaram a produção de carvão ativado por meio de hidróxido de potássio e tratado quimicamente com amônia, a partir de fibras da casca de coco com a finalidade adsorver componentes orgânicos voláteis agressivos ao meio ambiente, como o benzeno e o tolueno. A casca foi lavada com água destilada e foi seca a $105\text{ }^\circ\text{C}$

durante 48 horas. Foram feitos ensaios para determinação de umidade, conteúdo volátil, carbono fixo e cinzas. Analisou-se também a composição das amostras e constatou-se que a casca do coco possui alta composição de carbono, se tornando um bom precursor para a síntese de carvão ativado. O precursor foi submetido a um processo de carbonização a uma temperatura de pirólise (600 – 700 °C) em um reator de leito fixo em atmosfera de N₂ (150 mL/min), a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Em Mohamed *et al.*, (2015) o melhor rendimento de 32% foi obtido a 700 °C por 2 horas. O carvão resultante foi impregnado com hidróxido de potássio com uma relação de impregnação de 1,5:1 g/g (proporção em massa). O material foi misturado de forma adequada e secou-se em estufa durante 24 h a 105 °C antes de ser carregada no reator de vidro dentro de um forno de microondas. A mistura foi ativada por tratamento térmico, sob uma corrente de CO₂ de 150 mL/min e tempo de residência de 4 min. O carvão ativado com hidróxido de potássio foi modificado por tratamento de amoníaco para se melhorar as propriedades hidrofóbicas do material.

Conforme Mohamed *et al.*, (2015) o tratamento com amônia causou a introdução de um significativo número de grupos superficiais de nitrogênio sobre a superfície do carbono, deslocando os grupos funcionais a base de oxigênio. O efeito positivo da ativação com potássio e tratamento com amônia ficou evidente a partir da maior eficiência na adsorção de benzeno e tolueno. Foi detectada uma remoção superior do tolueno, pelo fato de ele ser mais volátil e tender a aderir mais à superfície do adsorvente. O aumento da característica hidrofóbica foi em torno de 10%. Os resultados experimentais foram melhores descritos através do modelo de isoterma de Langmuir, indicando que o processo de adsorção foi em grande parte sobre a superfície da monocamada.

O presente trabalho apresenta o processo de pirólise como alternativa de aproveitamento do resíduo do coco *in natura* proveniente da industrialização da água de coco sob uma perspectiva de geração de energia, tendo como finalidade a obtenção carvão o que proporciona redução da disposição desses resíduos sólidos e agregando valor a essa importante cadeia produtiva econômica sob uma perspectiva de aproveitamento energético.

4 MATERIAL E MÉTODOS

Este capítulo aborda toda metodologia adotada no processo deste projeto de pesquisa, que trata da degradação termoquímica dos resíduos do coco (*Coccus nucifera L*) em reator de pirólise de leito fixo.

- Coleta de material e preparo da amostra para pirólise;
- Caracterização da fibra de coco;
- Dispositivo e metodologia experimental para o processo de pirólise;
- Procedimento estatístico;
- Caracterização do carvão, produto da pirólise;

A Tabela 10 informa as normas usadas nas análises na caracterização tanto da fibra de coco como do carvão.

Tabela 10: Normas utilizadas na caracterização da fibra de coco e carvão.

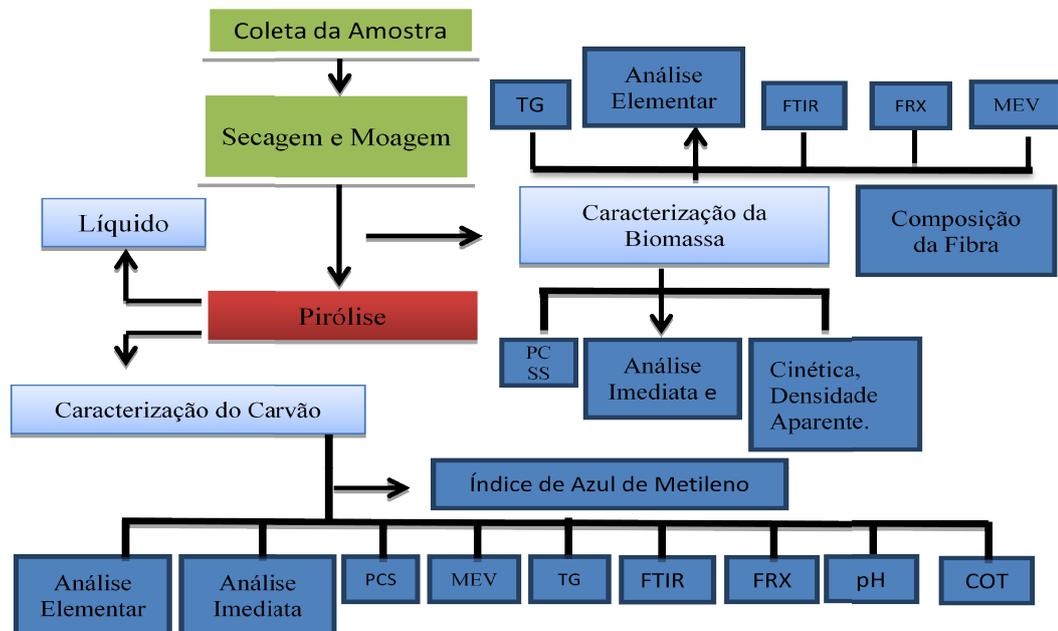
Variáveis	Normas	
	Fibra de coco	Carvão
pH	---	JIS K1474
Densidade Aparente	Sugerido por Figueiredo, (2011)	---
Teor de Umidade)	ASTM D 2415-66 (PEDROZA, 2011)	ASTM D 2415-66 (PEDROZA, 2011)
Material Volátil	Método ASTM D 2415-66	ASTM D 2415-66 (Sánchez <i>et al.</i> , 2009)
Cinzas	(Sánchez <i>et al.</i> , 2009)	<i>et al.</i> , 2009)
Teor de Carbono Fixo	Norma ABNT NBR 829-1983	Norma ABNT NBR 829-1983
Composição da Fibra	“KLASON” (QUEIROZ, 2002)	-
Poder Calorífico	NBR 8633 (ABNT, 1984)	Standart Method of Test for Heat Combustion of Liquid hydrocarbon fuels bomb Calorimeter (ASTM D-240)
Análise elementar		
(CNH)	ASTM D 5373 (ASTM, 2002)	ASTM D 5373 (ASTM, 2002)
Índice de Azul de Metileno	---	JIS K 1474
Área Superficial	---	Método BET, (1938)

Fonte: Autora, (2017)

4.1 COLETA DE RESÍDUOS E PREPARO DA AMOSTRA

O material colocado em estudo neste trabalho é o resíduo proveniente do processo de extração da água de coco (*Coccus nucifera L*) da condição anã, ou seja, o fruto verde *in natura* sem a água, constituídos, portanto da epiderme, mesocarpo fibroso, endocarpo e albúmen. Os resíduos de coco foram coletados no parque Cesamar no setor urbano de Palmas no Tocantins. A Figura 9 apresenta a evolução metodológica dos procedimentos realizados na pesquisa.

Figura 9: Fluxograma da evolução metodológica da pesquisa.



Fonte: Autora, (2017)

Os frutos verdes inteiros (mesocarpo e albúmen) foram triturados no triturador de coco modelo TRC-40 5V mono TRAPP para a obtenção da fibra e determinação da umidade do material. Todas as amostras foram trituradas em moinho de facas e peneiradas em peneira com abertura de 0,59 mm (ABNT 30, Tyler 28) para garantir a homogeneidade e facilitar os procedimentos analíticos, conforme sugerido por Vieira *et al.*; (2009). A secagem dos resíduos foi feita a 60 °C em uma estufa de marca Thorth, modelo Th-520- 150 por um período de 24horas. A Figura 9 apresenta a biomassa da fibra de coco preparada.

Figura 9: (a) fibra do Coco da baía triturada (b) biomassa após moagem



Fonte: Autora, (2017)

Sabe-se que a escolha de uma norma ou método adequado é muito importante em um procedimento de pesquisa. A metodologia usada é fundamental para que os resultados obtidos expressem um padrão de qualidade. O uso de normas e técnicas consagradas de análise está diretamente relacionado com a segurança, economia e, portanto à leitura de resultados mais acurados. Tal preocupação com o método objetiva a validação dos dados e a compreensão da problemática, tratamento adequado e formação de uma conclusão. Na Tabela 10 está disposto o conjunto de normas e metodologias empregadas nesta pesquisa.

4.2. CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA

A caracterização da biomassa disposta nesse capítulo objetiva obter informações a cerca da fibra de coco que possibilitem justificar o seu tratamento termogravimétrico através do emprego da técnica de pirólise rápida para a produção de carvão mediante no que se refere o parágrafo 1º que trata do emprego de tecnologias visando à recuperação energética dos resíduos sólidos urbanos do Art. 9º da Lei 12.305/2010.

Art. 9º Na gestão e gerenciamento de resíduos sólidos, deve ser observada a seguinte ordem de prioridade: não geração, redução, reutilização, reciclagem, tratamento dos resíduos sólidos e disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos.

§ 1º Poderão ser utilizadas tecnologias visando à recuperação energética dos resíduos sólidos urbanos, desde que tenha sido comprovada sua viabilidade técnica e ambiental e com a implantação de programa de monitoramento de emissão de gases tóxicos aprovado pelo órgão ambiental.

§ 2º A Política Nacional de Resíduos Sólidos e as Políticas de Resíduos Sólidos dos Estados, do Distrito Federal e dos Municípios serão compatíveis com o disposto no caput e no § 1º deste artigo e com as demais diretrizes estabelecidas nesta Lei (BRASIL, 2010).

Para a caracterização das amostras foi necessário utilizar instrumentos de diversos laboratórios de instituições de ensino superior dentre estes foram: Laboratório LARSEN (IFTO – Palmas), Laboratório de Recursos Hídricos da UNAERP, Laboratório de Caracterização de Sólidos da UFCE - Campus de Cariri, Laboratório de Caracterização Estrutural de Materiais (DEMAT) da UFRN, Laboratório de Espectroscopia de Absorção Atômica da do departamento de solos da UFV.

4.2.1 Cinética de Secagem da Fibra de Coco *In Natura*

Realizou-se a cinética de secagem da fibra de coco em duplicata com a finalidade de comparar as diferenças de massa nas mesmas condições, em estufas SP-200 e nas temperaturas de 40 e 50°C no mesmo espaço de tempo. Dessa forma permitiu-se a comparação da perda de água e material volátil presentes na composição da fibra de coco *in natura* de ambas as amostras. Realizou-se a cinética em duplicata com a finalidade de comparar as diferenças de massa nas mesmas condições.

4.2.2 Cálculo da Densidade Aparente

Acoplou-se uma proveta de 100 mL em uma balança analítica, conforme Figura 10. Zerou-se a balança e adicionou-se a biomassa de fibra de coco *in natura* seca na forma em pó e obteve-se as massas (g) nas sucessivas adições nos respectivos volumes de 20mL, 40mL, 60mL, 80mL e 100mL. Determinou-se a densidade, média e o desvio padrão.

Figura 10: Densidade aparente



Fonte: Autora, (2017)

4.2.3 Teor de Cinzas

De acordo com Sanchez *et al.*, (2009), o teor de cinzas foi obtido adicionando a massa de aproximadamente 1g de fibra de biomassa em triplicata em cadinhos de porcelana com peso constante pré-determinado. A amostra foi calcinada a uma temperatura de 915 °C durante 30 minutos em mufla da marca Coel Modelo Hm. Na sequência o cadinho é colocado em um dessecador por 1 hora para esfriar e em seguida pesado. O teor de cinzas foi determinado em conformidade com a norma ASTM2415-66 e seus resultados foram obtidos através da Equação 1:

$$\% \text{ Cinza} = \frac{(P1-P2)}{(P0)} \times 100 \quad (1)$$

P1= peso do cadinho + amostra

P2= peso do cadinho + amostra após o aquecimento na presença de oxigênio

P0= peso da amostra

4.2.4 Teor de Umidade

A umidade da fibra de coco foi determinada em conformidade com a norma ASTM D 3173-85. A massa de aproximadamente 1g de fibra de biomassa foi adicionada a cadinho de porcelana com peso constante pré-determinado. A amostra foi aquecida em uma estufa à temperatura de 110 °C por um período de 1 hora. Na sequência o cadinho foi colocado em um dessecador por 10 minutos e pesado. O procedimento foi realizado em triplicata. O teor de umidade foi determinado segundo a Equação 2.

$$\% \text{ Umidade} = \frac{(P1+P0)-P2}{(P0)} \times 100 \quad (2)$$

P1= peso do cadinho

P2= peso do cadinho + amostra após o aquecimento na estufa

P0= peso da amostra

4.2.5 Material Volátil

Em conformidade com Sanchez *et al.*, (2009), a determinação do teor de material volátil da biomassa da fibra de coco foi obtida em triplicata pesando cerca de 1g de amostra em um cadinho de porcelana com peso constante pré-determinado. A amostra foi aquecida em uma mufla à temperatura de 900° C, na ausência de oxigênio por um período de durante 20 minutos. O teor de umidade foi determinado mediante a Equação 3.

$$\% \text{ Material Volátil} = \left[\frac{(P+P_0)-P_3}{(P_0)} \right] \times 100 \quad (3)$$

P= peso do cadinho vazio

P0= peso da amostra inicial

P3= peso do cadinho + amostra final

4.2.6 Teor de Carbono fixo- CF

O teor de carbono fixo dar uma indicação para a existência de carbono inorgânico que podem estar associado a compostos como carbonato e ou dióxidos de carbono.

O teor de carbono fixo será obtido através da diferença descrita segundo a Equação 4.

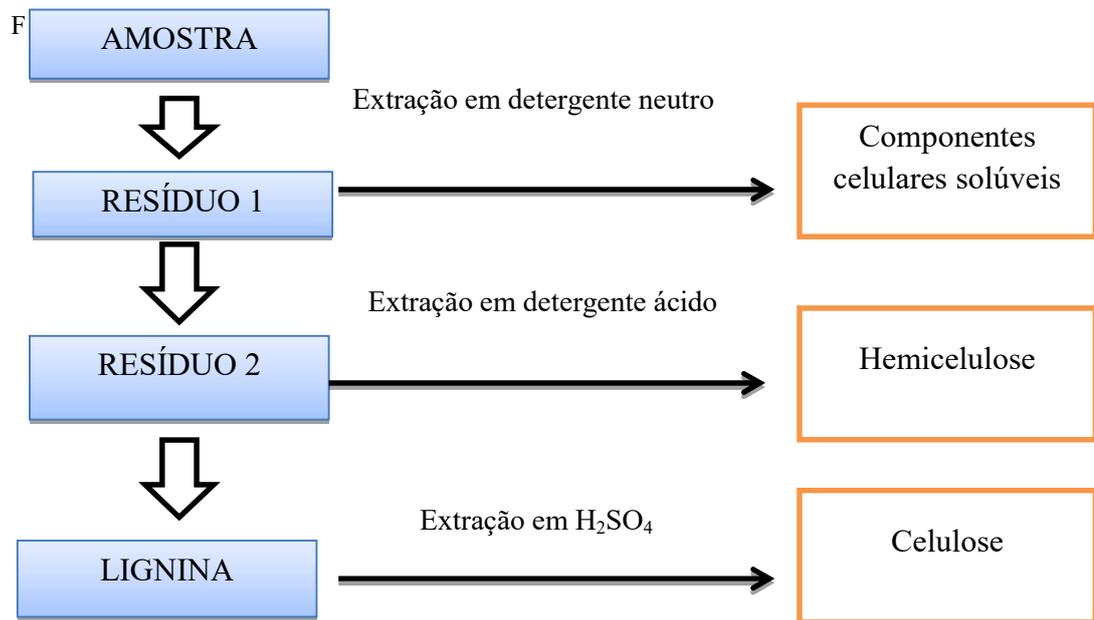
$$\text{Carbono Fixo} = 100 - (\% \text{ Umidade} + \% \text{ Cinzas} + \% \text{ Material Volátil}) \quad (4)$$

4.2.7 Análise do Teor de Lignina, Celulose e Hemicelulose

Na determinação dos teores de lignina, celulose e hemicelulose da amostra de coco empregou-se o método de “KLASON” de acordo com Silva; Queiroz (2002). Nesse método leva-se em consideração uma extração em 3 etapas, considerando uma sequência de solventes (detergente neutro- DN, detergente ácido – DA, e solução de ácido sulfúrico a 72%).

Para obter o percentual de lignina foi usada uma solução de ácido sulfúrico a 72% na temperatura de 15°C por um período de 3 horas, lavado com água destilada e em seguida mergulhada em acetona por cerca de 2 a 3 minutos. O percentual foi calculado através do balanço da massa em conformidade com o informado na Figura 11.

Figura 11: Método para determinação de Hemicelulose, Celulose e Lignina de amostras de fibra de coco.



Fonte: Pedroza, (2011)

4.2.8 Poder Calorífico Superior – PCS

Na determinação do PCS foi utilizada uma bomba calorimétrica Parr 1341. A combustão ocorreu na presença de oxigênio- O₂ em excesso sob uma pressão de 30 atm. Como padrão na determinação calorífica (C), utilizou-se o ácido benzoico, uma vez que este possui um valor de referência conhecido equivalente a 6,315cal.g⁻¹.

4.2.9 Análise Elementar –CNH

Amostras de fibra de coco pulverizada *in natura* foram avaliadas através do método de ignição em um analisador elementar Perkin- Elmer CHNS/O 2400 series II com o intuito de determinar os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio da biomassa em conformidade com a norma ASTM D 5373 (ASTM, 2002).

4.2.10 Análise Termogravimétrica- TGA

A caracterização termogravimétrica- TGA foi realizada na fibra de coco pulverizada com taxas de aquecimento de 10 e 30 °C/min. no equipamento Thermogravimetric Analyser

(Marca Shimadzu e Modelo TGA-50) no laboratório da Universidade Federal do Cariri- CE com o objetivo de obter informações sobre o processo da perda de massa da biomassa em função da temperatura e do estudo cinético.

4.2.11 Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX)

A caracterização elementar das amostras foi realizada em um equipamento de Fluorescência de Raios-X, (modelo Epsilon 1, da PANalytical, tensão de operação 50KV) que produz análises qualitativas e semiquantitativas dos elementos com massa atômica, maior ou igual à massa atômica do Flúor, cujos resultados foram obtidos como gráficos de excitação por fluorescência em faixas de ângulos específicos para cada elemento e interpretados por software específico do equipamento e disponibilizados na forma de composição percentual relativa entre os elementos constituintes.

4.2.12 Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A presença de grupos funcionais, assim como a composição química da fibra de coco pulverizada foi investigada através da espectroscopia no Infravermelho com transformada Fourier em um equipamento da marca Perkin Elmer, modelo Spectrum Two no laboratório da Universidade Federal do Cariri- Ce. As condições seriam em um região de espectro abrangendo o intervalo de $4000-400\text{cm}^{-1}$ se possível com resoluções de 4cm^{-1} e 32 varreduras /min em pastilha de KBr.

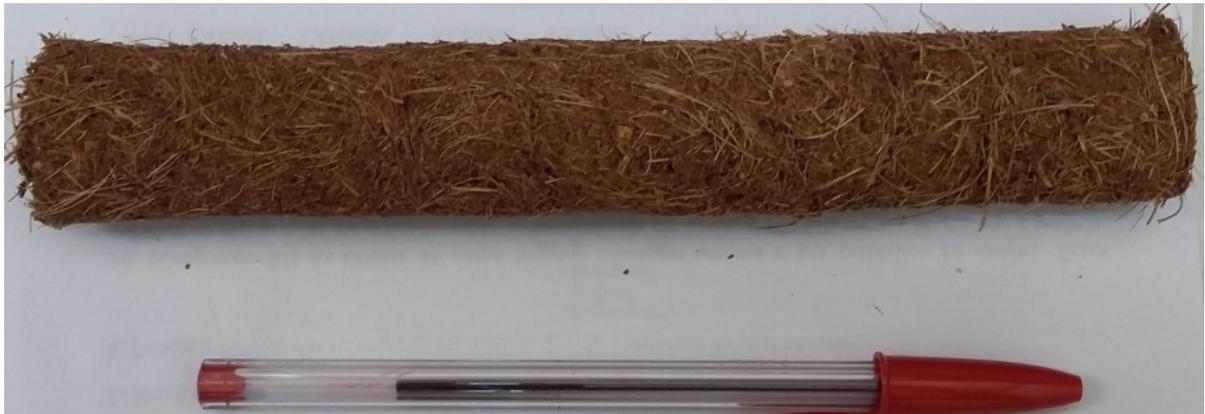
4.2.13. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A estrutura superficial da biomassa foi avaliada através da Microscopia Eletrônica de Varredura pelo Laboratório de Caracterização Estrutural de Materiais (DEMAT), na Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). O equipamento que deverá ser usado é da marca Hitachi, modelo TM3000 com ampliação de 250x e 1000x, onde serão avaliados o tamanho dos poros e sua distribuição.

4.2 ELABORAÇÃO DE BRIQUETES DA BIOMASSA DE COCO EM PÓ

Os briquetes de fibra de coco foram produzidos a partir de um volume de biomassa de 500 mL de fibra de coco *in natura* seca na forma de pó. Este volume foi pesado em uma balança de precisão obtendo-se um valor de aproximadamente 60g. Adicionou-se a essa biomassa cerca de 100 mL de água destilada para hidratação e deixou em repouso por 60 minutos. Para obtenção do formato de briquetes a mistura obtida entre o ligante e a biomassa hidratada foi prensada dentro de um cano de 20 cm de comprimento e 32 mm de diâmetro. Os briquetes obtidos foram secos em uma estufa a 40°C por 24 horas. O rendimento obtido foi de cerca de 4 briquetes para cada biomassa preparada. A Figura 12 mostra os briquetes produzidos a partir da biomassa de fibra de coco para pirólise em reator de pirólise de leito fixo.

Figura 12: Briquete de Biomassa de Fibra de Coco



Fonte: Autora, (2017)

4.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O estudo do processo pirolítico empregado neste trabalho depende de quatro fatores. Portanto aplicar o método de planejamento experimental é bastante estratégico, por se tratar de uma ferramenta que possibilita indicar as variáveis estudadas que influenciam e deste modo, resultar em uma redução de tempo, gasto a sua melhoria da produção.

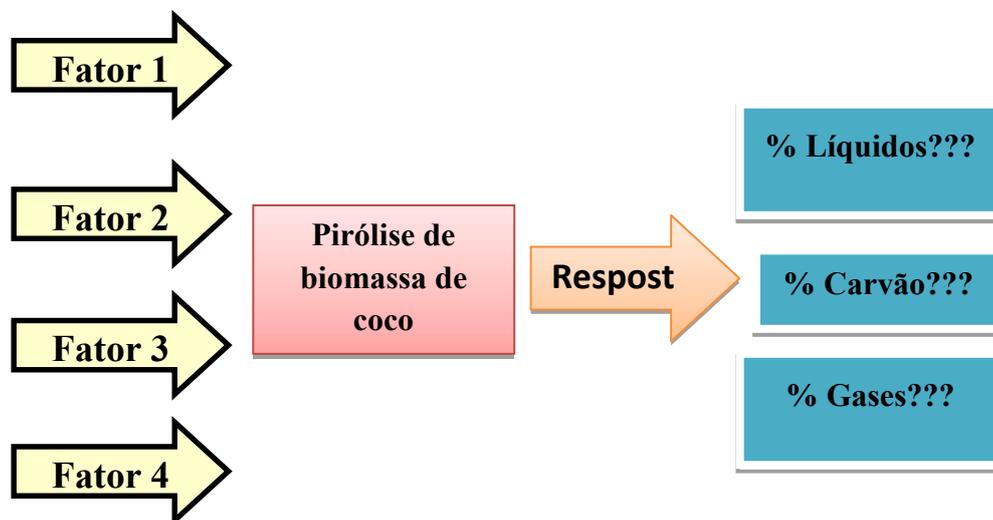
Por ser uma ferramenta que possui fundamentos estatísticos, o planejamento experimental, aperfeiçoa as condições do processo e serve para avaliar os efeitos e impactos que os fatores têm nas respostas (RODRIGUES; IEMMA 2014). A partir dos resultados do

planejamento experimental, foi determinado o modelo estatístico para aferir a produção do carvão e líquido, usando o software estatístico protimiza para avaliar os efeitos dos fatores.

4.3.1 Pirólise em Reator de Leito Fixo e Planejamento Experimental na Ordem Fatorial de 2^{4-1}

Para a determinação de rendimento de carvão, líquido e gás através de Pirólise rápida serviu-se de um planejamento multivariável experimental fracionário na ordem de 2^{4-1} no qual foi realizado um total de 8 experimentos de pirólise rápida um reator de leito de pirólise de leito fixo. Os efeitos investigados foram Temperatura ($^{\circ}$ C), Taxa de aquecimento ($^{\circ}$ C/min), Vazão de gás (mL / min), Tempo (min). Os domínios das faixas dos parâmetros estudados estão de acordo com Vieira *et al.*, 2009; Gómez, 2002; Kim e Parker, 2008; Shen e Zhang, (2004) e Inguanzo *et al.*, 2002. Na Figura 14 representação do planejamento experimental utilizado na pirólise do coco da baía (planejamento fatorial 2^{4-1}) que pode ser observado na Figura 13.

Figura 13: Representação do planejamento experimental utilizado na pirólise do coco da baía (planejamento fatorial 2^{4-1}).



Fonte: Pedroza, (2011)

Sabe-se que à medida que o número de fatores que se deseja verificar seus efeitos aumenta em um planejamento fatorial na ordem de 2^k cresce também o número de interações. A escolha por um planejamento fracionário permite obter informações de efeitos principais já que dessa forma se entende que algumas das interações não são úteis ao experimento por tratar somente de uma saturação ocorrida no processo. A principal vantagem na escolha deste

tipo de planejamento é a redução do número de experimentos e por consequência a redução dos custos da análise e otimização do tempo. Os experimentos foram realizados em conformidade com as ordens de experimentos apresentados nas Tabelas 11 e 12.

Tabela 11: Fatores e níveis empregados no planejamento experimental 2^{4-1} .

Fatores	Níveis		
	Mínimo (-)	Ponto Central	Máximo (+)
Temperatura final do processo (° C)	500	525	550
Taxa de aquecimento (°C/min)	10	15	20
Vazão de gás inerte (mL /min)	1	2,5	4
Tempo de pirólise (min.)	30	45	60

Fonte: Autora, (2017)

Tabela 12: Ordem dos experimentos empregados no planejamento fatorial 2^{4-1} .

Ordem dos Experimentos	Fatores			
	1	2	3	4
1	-1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1	+1
3	-1	+1	-1	+1
4	+1	+1	-1	-1
5	-1	-1	+1	+1
6	+1	-1	+1	-1
7	-1	+1	+1	-1
8	+1	+1	+1	+1

Fonte: Autora, (2017)

4.4 PIRÓLISE EM REATOR DE LEITO FIXO

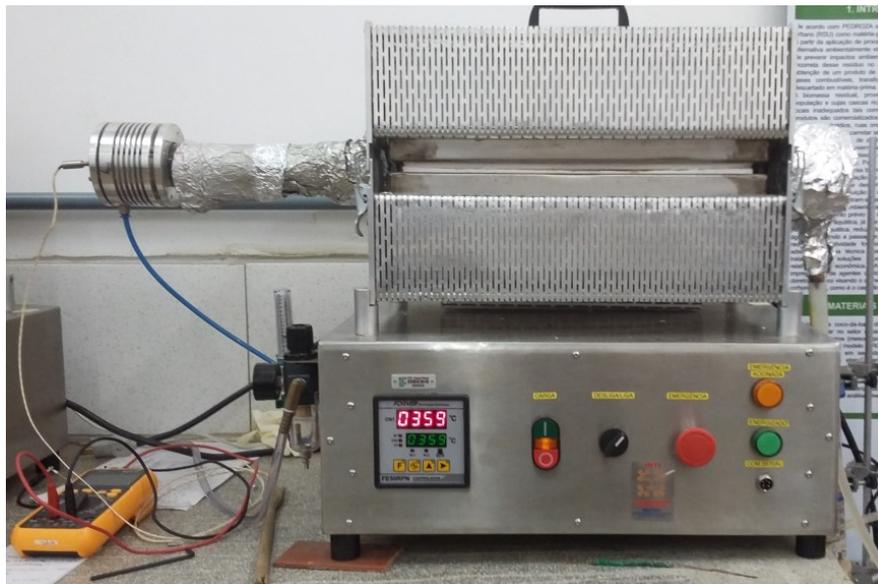
A fibra de coco foi inserida ao reator na forma de briquetes nas dimensões de 20cm e 20 mm de diâmetro. A conversão foi efetuada em um reator de pirólise de leito fixo que

possui forno tubular 100 °C 1 zona bipartido de aço inox, onde se acopla um tubo de vidro de 100 cm de comprimento e diâmetro externo de 10 cm. O reator é da marca FLYEVER do modelo FE50RPN, linha 05/50 com microcontrolador.

O tubo de vidro é o compartimento onde se encontra a fibra de coco, região de ocorrência do processo de termogravimétrico. O gás de arraste o atravessa toda dimensão do tubo levando os produtos (gás e líquidos) da pirólise para fora do leito da reação.

No processo da pirólise da fibra de coco, o reator de pirólise de leito fixo foi aquecido por forno bipartido reclinável nas temperaturas de 500 e 550° C onde o tempo total de residência da biomassa no reator foi de 2 horas enquanto que, o tempo de permanência dos vapores é determinado pelo fluxo de gás de arraste. A Figura 14 mostra a imagem do reator de pirólise de leito fixo usado no processo de conversão termogravimétrica da biomassa de coco em carvão.

Figura 14: Reator de pirólise de leito fixo



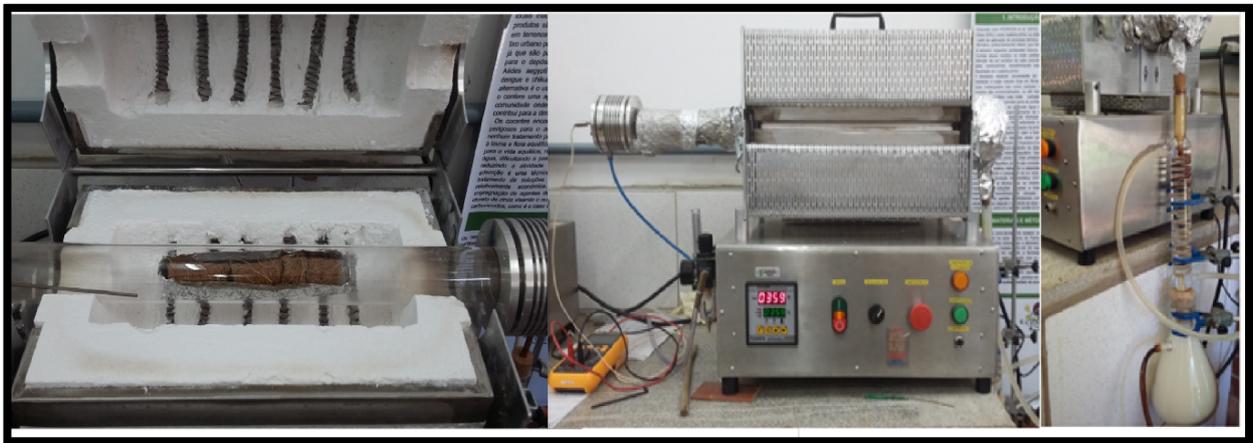
Fonte: Autora, (2017)

Ao reator de pirólise foi acoplado um termopar no intuito de monitorar a temperatura atingida no processo de degradação termogravimétrica na pirólise. Quando o painel do reator de pirólise de leito fixo informou a temperatura de aquecido do forno em 200°C, o termopar acusou a temperatura interna do tubo de pirólise em 130°C. Elevando-se a temperatura do aparelho de acordo de modo a atingir as condições de 500°C ou 550°C observou-se que o termopar acusou uma temperatura do tubo pirolítico de até 370°C. Os tempos de pirólises

condicionados nas amostras foram de 30 e 60 minutos de acordo com o planejamento experimental.

A Figura 15 apresenta imagens da sequência do processo de pirólise tem em evidência o briquete de fibra de coco bem como o recolhimento do líquido pirolenhoso que fora arrastado pelo gás nitrogênio enquanto que a Figura 16 destaca a obtenção do produto sólido, o carvão.

Figura 15: Processo de obtenção de bio óleo em reator pirólise de leito fixo.



Fonte: Autora, (2017)

Figura 16: Processo de obtenção de carvão em reator pirólise de leito fixo.



Fonte: Autora, (2017)

Para fins de balanço de massa, o produto sólido foi recolhido diretamente do reator e os líquidos pirolítico foram recuperados no sistema de condensação dos vapores, pesados e

tiveram seus rendimentos calculados. A Figura 17 mostra os produtos sólidos e líquido obtido no processo de pirólise.

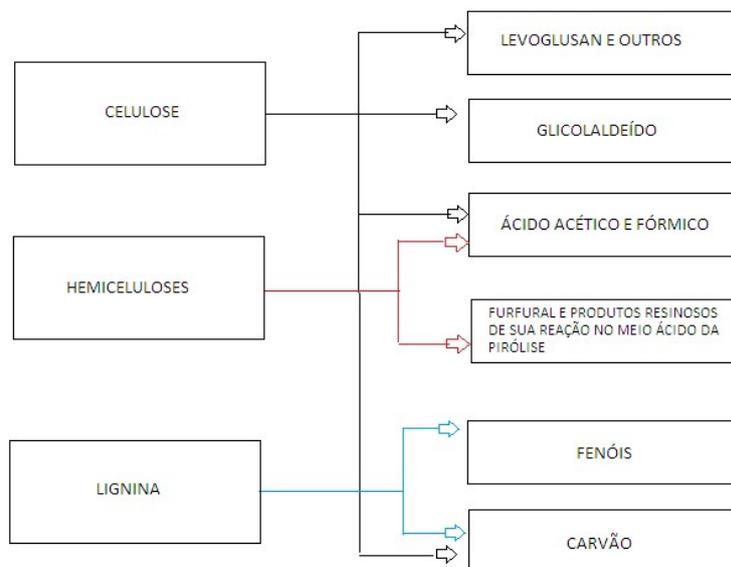
Figura 17: Produtos do processo de pirólise



Fonte: Autora, (2017)

A Figura 18 informa os produtos da pirólise em conformidade como os principais componentes da biomassa.

Figura 18: Produtos obtidos do processo de pirólise de biomassa



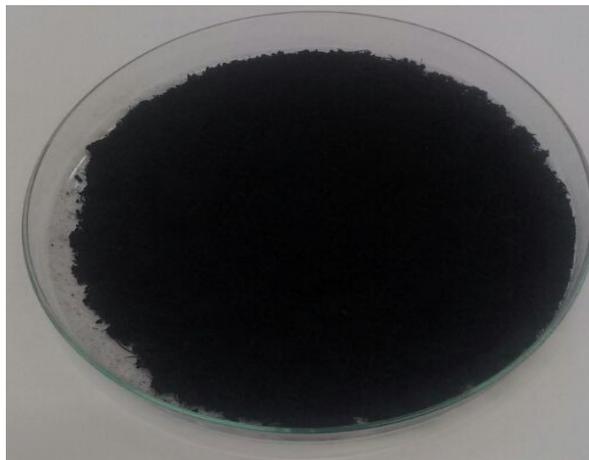
Fonte:

Sabe-se que a biomassa lignocelulósica é uma mistura complexa e sua composição é determinante nas características de seus produtos de pirólise. Além disso, outro fator que influenciará estas características é as condições na qual o processo deverá ser empregado. Ao optar entre uma pirólise rápida ou lenta também se estará fazendo a opção por obtenção de produtos em maior proporção em maior ou menor peso molecular. É interessante ressaltar que a pirólise rápida pode se mostrar mais vantajosa por produzir óleos mais leves e estes apresentar-se em um leque maior de aplicabilidade (BRIDGWATER, 1999).

4.5 CARACTERIZAÇÕES DO CARVÃO

São descritos a seguir, os procedimentos analíticos empregados nas análises das frações do carvão obtidos em um reator de pirólise de leito fixo, sem conformidade com a Figura 19.

Figura 19: Fração do sólido obtido através do processo de pirólise da fibra de coco.



Fonte: Autora, (2017)

Para a caracterização química do carvão obtido da pirólise da fibra de coco *in natura* foram empregados os seguintes métodos:

4.5.1 pH

O pH do carvão obtido através da pirólise em reator de leito fixo foi determinado de acordo com a norma JIS K1474. O procedimento consistiu em adicionar a um elermeyer de 200 mL, 1 g de carvão e 100 mL de água deionizada. Levou a mistura a quecimento e deixou

em ebulição por 5 minutos. Resfriou a temperatura ambiente. Na mistura já resfriada adicionou-se 100mL de água deionizada e em seguida foi medido o pH da suspensão com um pH-metro de marca Orion Star, modelo A201.

4.5.2 Análise Imediata

Os procedimentos químicos empregados na determinação das análises físico-químicas (teor de cinzas, teor de umidade, material volátil e teor de carbono fixo) do carvão obtido no reator de pirólise de leito fixo seguiram a mesma metodologia descrita nesse capítulo no item 4.2 para caracterização da fibra de coco.

4.5.3 Poder Calorífico Superior- PCS:

O poder calorífico será medido com a finalidade de se verificar o potencial do carvão como combustível sólido. A medição foi realizada em conformidade com a norma Standard Method of Test for Heat Combustion of Liquid hydrocarbon fuels bomb Calorimeter (ASTM D-240). O poder calorífico superior mede o calor liberado na combustão da amostra em excesso de oxigênio O_2 sob pressão de 20 a 30bar. Este parâmetro foi determinado através de uma bomba calorimétrica alocada no LEDBIO /UFT. O equipamento usado foi a bomba calorimétrica C-200 da marca IKA® modelo C5010 com fio de algodão de 50J.

4.5.4 Análise Elementar - CNH

Com a finalidade de se conhecer os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio no carvão de fibra de coco utilizou-se da mesma metodologia da análise elementar da fibra do coco descrita na página 32.

4.5.5 Procedimentos Analíticos

Os procedimentos analíticos empregados para obtenção das análises termogravimétrica (ATG), Espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX), espectroscopia de Infravermelho com transformada fourrier (FTIR) e espectroscopia eletrônica de varredura (MEV) seguiram a

mesma metodologia empregada neste capítulo nos itens 4.10, 4.11, 4.12 e 4.13 respectivamente.

4.5.6 Análise da Área Superficial - BET/N₂

A determinação da área superficial em amostra do carvão foi realizada através de análise BET, que mede a adsorção física do gás N₂ (77 K). Esta análise foi realizada no micromeritics USA Surface Area Porosity Analyzer ASAP2020, no departamento de engenharia de materiais na Universidade Federal de São Carlos – UFSCAR.

4.5.7 Determinação de Carbono Orgânico Total- COT

A determinação de COT no carvão foi realizada através do método de Oxidação por combustão catalítica através do aparelho de análise de carbono orgânico total SSM-5000 A da marca SHIMADZU acoplado em um forno combustão e um detector de infravermelho no laboratório de recursos hídricos da Universidade de Ribeirão Preto-UNAERP.

4.5.8 Índices de Azul de Metileno

A determinação do índice de azul de metileno é uma avaliação respeitável no processo de caracterização de adsorventes carbonáceos (carvões), uma vez que dar elementos a respeito da estrutura de mesoporosidade. O valor de azul de metileno para carvões geralmente é expresso pela relação entre a massa do corante, em gramas, adsorvido por gramas de carvão. Para a realização da análise do índice de azul de metileno foi empregado à norma JIS K 1474 da Japanese Industrial Standard. A leitura da absorbância será realizada em 665 nm em um espectrofotômetro NOVA- 2000 para obtenção dos resultados.

Para preparação das soluções usadas na análise secou-se 1,0 g de azul de metileno em uma estufa com temperatura regulada a 110 °C, durante um período de 4 horas. Resfriou-se em um dessecador com sílica gel à temperatura ambiente. Pesou-se a massa de azul de metileno e para a obtenção da porcentagem de umidade utilizou-se a Equação 5.

$$S' = \left[S * \frac{1}{(100-W)} \right] x 100 \quad (5)$$

Onde:

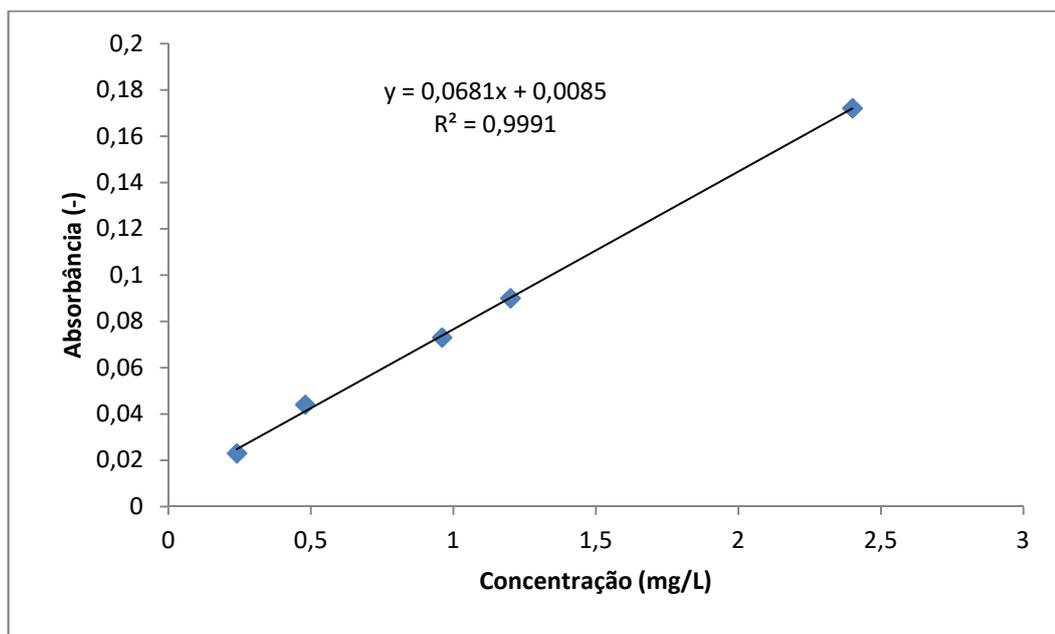
S' = massa inicial

S = massa após secagem

W = % de umidade

Para o preparo do solvente tampão de Fosfato de acordo com a norma JIS K 1474 fez-se uma solução de dihidrogenofosfato de potássio – KH_2PO_4 diluindo de 9,08 g de KH_2PO_4 em 1000mL de água destilada. Enquanto que para produzir a solução de hidrogenofosfato de sódio Na_2HPO_4 diluiu-se 23,88 g de Na_2HPO_4 em 1000mL de água destilada. A partir das soluções de KH_2PO_4 e Na_2HPO_4 , preparou-se uma terceira solução tampão usando uma proporção de 4:6 respectivamente. A Figura 20 mostra a curva de calibração usada no processo de determinação do índice de azul de metileno

Figura 20: Curva de calibração da análise de azul de metileno.



Fonte: Autora, (2017)

Preparou-se ainda solução de trabalho com o azul de metileno pesando 1,2 g de azul de metileno e dissolvendo em um volume de 1000 mL de solução tampão. Fez-se a curva padrão para azul de metileno diluindo 10 mL da solução de trabalho para 500 mL com a solução tampão de fosfato formando uma solução resultante de 24 mg/L. Em seguida, fizeram-se as seguintes diluições com a solução tampão Fosfato:

1 mL----- 100ml (0,24 mg/L);
 2 mL----- 100 ml (0,48 mg/L);
 4 mL----- 100ml (0,96 mg/L);
 5 mL----- 100ml (1,20 mg/L)
 10 mL----- 100ml (2,40 mg/L).

A leitura da absorbância foi realizada em 665 nm em um espectrofotômetro NOVA-2000 para obtenção dos resultados para a obtenção da curva de calibração descrita na Figura 21.

Após obtenção da curva de calibração e das soluções de trabalho preparadas, pesaram-se as seguintes massas de carvão de coco: 0,10 g, 0,12 g, 0,14 g, 0,16 g, 0,18 g, 0,20 g, 0,22g, 0,24 g, 0,26 g, 0,28 g e 0,30g e transferiu-as para um frasco elenmeyer devidamente enumerados. Em cada amostra de carvão, adicionou-se 30 mL da solução de trabalho de azul de metileno (1200mg/L) e agitou-se por 30 minutos em uma mesa agitadora em conformidade com a Figura 21.

Figura 21: Determinação do índice de Azul de Metileno



Fonte: Autora, (2017)

As amostras retiradas da mesa agitadora foram filtradas em filtro de papel de 20 cm. Para garantir a leitura da solução no espectrofotômetro foi realizada uma diluição 10mL do filtrado para 100mL de solução. Essa solução foi submetida à leitura no espectrofotômetro usando para isso cubetas de vidro e absorbância de 665nm. Para o cálculo do azul de metileno adsorvido utilizou a Equação 6.

$$Q = \left[\frac{(1200-C) \cdot 30/1000}{(S)} \right] \quad (6);$$

Onde:

Q = azul de metileno adsorvido em mg/g

C = concentração final de azul de metileno (mg/L) obtido pela leitura na curva

S = massa do carvão (g)

1200 = concentração de azul de metileno inicial (mg/L)

30/1000 = volume de azul de metileno em litro.

Determinado a quantidade de azul de metileno adsorvido elaboraram-se isotermas segundo modelos de Freundlich e Langmuir para o azul de metileno e um gráfico contendo a concentração de azul de metileno final em relação ao azul de metileno adsorvido.

O índice de azul de metileno considerado é calculado na concentração remanescente de 0,24 mg/L através da Equação 7:

$$M = \left[\frac{Q}{1,2} \right] \quad (7)$$

Onde:

M = índice de azul de metileno (mL/g)

Q = azul de metileno adsorvido (mg/g) para 0,24 mg/L

1,2 = concentração de azul de metileno inicial (g/L)

A partir da análise de determinação de índice de azul de metileno permitiu-se relacionar a massa das amostras de carvão fornecem o x/m, que foi expresso em gramas de azul de metileno retido em g de carvão.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Apresentam-se os resultados e discussões referentes à caracterização da biomassa de fibra de coco, do carvão obtido pelo processo de pirólise em um reator de leito fixo. Na Tabela 13 apresentam-se o resumo dos resultados da caracterização físico-química tanto da fibra de coco quanto do carvão que fora produzido.

Tabela 13: Características físico-químicas da fibra de coco e carvão de fibra de coco

Variáveis	Resultados	
	Fibra de coco	Carvão
Granulometria (Mesh)		28; 200 e pulverizado
pH	---	8,95
Cinética de secagem	40° e 50° C	---
Densidade Aparente- média (g/mL)	0,1581	---
Teor de Umidade (%)	7,6	---
Cinzas (%)	1,98	4,33; 5,76 e 6,69
Material Volátil (%)	81,5	42,45; 43,79; 42,56
Carbono Fixo (%)	8,92	44,3; 43,22; 43,12
Hemicelulose (%)	11,2	---
Celulose (%)	36,0	---
Lignina (%)	32,1	---
Poder Calorífico (MJkg ⁻¹)	17,5	28,136
Análise Elementar – CNH e S/O (%)	C- 45,1; N- 6,8; H- 0,4 e S/O- 47,7	C-69,32; H-2,79; N-1,14; S/O-26,75
Carbono Orgânico Total	---	
Espectrometria de Fluorescência de raios-X (FRX) em (%)	K- 5,017; Ca- 1,643; Cl- 1,530; Si- 0,191; P- 0,181	K- 8,223; Ca- 3,583; Cl-0,702; Si-0,442; P-0,398
Análise Termogravimétrica (ATG) em °C	25 a 120; 200 a 450; 400 a 900	25 a 100 300 a 600 A partir de 800
Espectroscopia no Infravermelho c/ Transformada de Fourier (FTIR) em cm ⁻¹	3250- 3500; 816-783;	3750; 1750; 1600; 1500; 800
Microscopia Eletrônica de Varredura- MEV	Presença de silicatos; Espaços vazios e superfície rugosa.	Presença de silicatos, mesoporos e distribuição homogênea
Área de Superfície (BET/N ₂) em m ² /g	---	30,3801
Teste de adsorção em azul de metileno	---	Freundlich (R ²)= 0,9772; Langmuir (R ²)= 0,9804

Fonte: Autora, (2017)

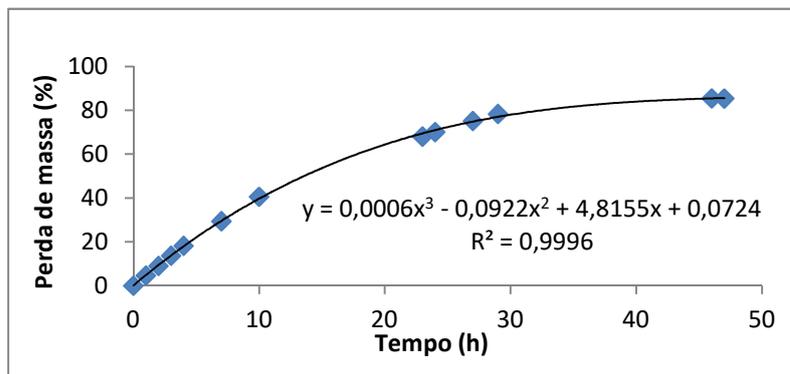
5.1. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA BIOMASSA

As características físicas e químicas da fibra do coco cultivada na região de Monte Docarmo – TO serão apresentadas a seguir. Os resultados e as imagens foram obtidos através de métodos e normas consolidadas na literatura a partir das análises termogravimétrica, Elementar-CNH, espectroscopia de raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura, Poder calorífico, análises imediatas, composição da fibra.

5.1.1 Cinética de secagem da fibra de coco *in natura*.

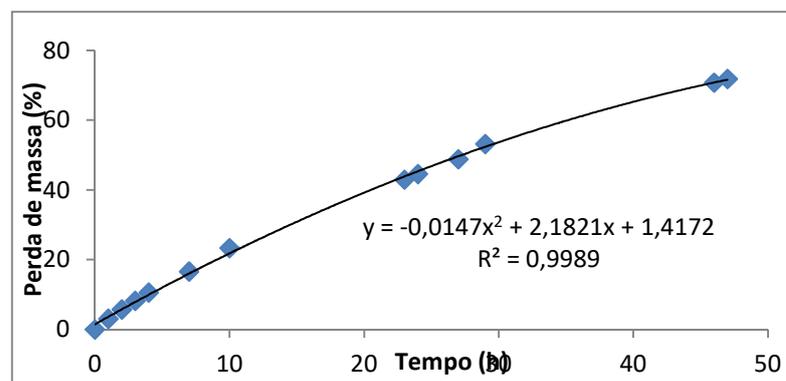
As Figuras 22 e 23 mostram as curvas de secagem da fibra de coco em função do tempo, respectivamente, nas temperaturas de 50° e 40°C respectivamente. Observa-se que houve uma redução da umidade do material com o aumento da temperatura e do tempo de secagem.

Figura 22: Cinética da fibra do coco à 50° C.



Fonte: Autora, (2017)

Figura 23: Cinética da fibra do coco à 40° C.



Fonte: Autora, (2017)

Verificou-se que a curva demonstrando a porcentagem de perda de massa em função do tempo se prolongou com a redução de temperatura, com os dados apresentados, percebe-se que na cinética da fibra de coco 40° C, a porcentagem de perda ainda não havia se estabilizado, devido o fator da temperatura.

De acordo Shie *et al.*,(2003), o teor de água tem um impacto importante sobre o consumo de energia para secagem da biomassa. Segundo Sánchez *et al.*, (2009), a etapa inicial de secagem da amostra é o estágio que se gasta mais energia durante o processo de pirólise e que a umidade interfere no deslocamento da biomassa principalmente em reatores do tipo leito fluidizado ou do tipo cilindro rotativo podendo dificultar a passagem da amostra.

É interessante ressaltar a importância de se realizar cinética de perda de água quando se propõe aplicar um processo de pirólise em uma biomassa, principalmente quando um dos fatores que se deseja conhecer os efeitos seja o tempo. Caso a biomassa não se encontre devidamente seca pode ocorrer interferência na resposta do efeito tempo, dando significância a resposta que não necessariamente são significativas de acordo com o planejamento experimental.

5.1.2 Densidade Aparente

O valor da densidade de 0,1581g/ mL foi determinado a partir da média dos valores encontrados na Tabela 14.

Tabela 14: Resultado da análise da densidade aparente da fibra de coco.

Experimento	Massa (g)	Volume (mL)	Densidade (g/mL)
1	3,284	20	0,1642
2	6,383	40	0,159575
3	9,339	60	0,15565
4	12,392	80	0,1549
5	15,620	100	0,1562
Média	-	-	0,158105
Desvio Padrão	-	-	0,00384311

Fonte: Autora, (2017)

Na Tabela 14 é possível observar uma média de aproximadamente 0,15g/ mL de densidade da fibra de coco. O baixo valor pode significar uma estrutura de fibra bastante porosa, isso desconsiderando que em meio aos seus grãos contenham os vazios preenchidos por ar.

5.1.3 Análise Imediata

Os teores de cinzas, umidade, materiais voláteis e carbono fixo foram obtidos através de análise imediata realizada em triplicatas, conforme Tabela 15.

Tabela 15: Resultado da análise Imediata da fibra de coco in natura.

	Análise Imediata (%)			
	Cinzas	Umidade	Material Volátil	Carbono Fixo
Fibra de Coco	1,98	7,6	81,5	8,92

Fonte: Autora, (2017)

Entende-se por combustão a transformação da energia química dos combustíveis em calor, por meio das reações dos elementos constituintes com o oxigênio fornecido. Logo para obter o teor de cinzas fez-se necessário submeter a amostra ao processo de combustão. Para VALE *et al* (2004) o teor de cinzas obtido no coco verde *in natura*, será inferior quando comparado a valores encontrados em coco seco uma vez que a quantidade de cinzas está diretamente relacionado com a presença de substâncias minerais, como cálcio, potássio, fósforo, magnésio, ferro, sódio.

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% apresenta um elevado poder calorífico.

Segundo McKendry, (2002) o teor de voláteis é a parte da biomassa que evapora como um gás por aquecimento, sendo assim, 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 850°C. Sabemos que o material volátil está diretamente relacionado a ignição, haja vista que, quanto maior o teor de material volátil maior será a reatividade e conseqüentemente a ignição. Já o teor de carbono fixo (CF) representa a massa restante após a libertação de compostos voláteis, excluindo as cinzas e teores de umidade.

5.1.4 Composição da Fibra: Teores de Lignina, Celulose, e Hemicelulose

A determinação dos teores de cada composto químico (lignina, celulose e hemicelulose) presente na fibra de coco 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.

A Tabela 16 informa os resultados à estrutura química da fibra de coco. Faz se necessário que se chame atenção que a diferença obtida para o valor de 100% é referente ao teor de cinzas e de extrativos aqui não avaliados. Os valores obtidos na composição química da fibra de coco encontram-se bem próximos dos respectivos valores encontrados por outros pesquisadores de acordo com a Tabela 15.

Tabela 16: Composição química (%) da fibra de coco estudada.

Pesquisadores	Lignina	Celulose	Hemicelulose
Autor (2017)	32,1	36,0	11,2
Figueiredo (2011)	31,77	35,88	10,81
Cabral (2015)	40,10	24,70	12,26

Fonte: Autora, (2017); Figueiredo (2011); Cabral (2015).

Para Protásio *et al.*, (2012) o teor de lignina, está diretamente relacionado ao poder calorífico da biomassa vegetal por apresentar um maior teor de carbono, apresenta elevada estabilidade térmica correlaciona-se com a qualidade e produção do carvão vegetal.

5.1.5 Poder Calorífico Superior (PCS)

O poder calorífico superior é a quantidade de calor (energia) liberada quando um material entra em combustão e os gases da descarga são resfriados de modo que o vapor de água neles seja condensado. O Poder Calorífico Superior encontrado na fibra de coco encontra-se disposto na Tabela 17 juntamente com resultados obtidos por outros pesquisadores.

Tabela 17: Poder Calorífico Superior da fibra de coco desse estudo comparado com a literatura.

Pesquisadores	Poder Calorífico Superior (MJ kg⁻¹).
Autor (2017)	17,5
Figueiredo (2011)	16,24
Tsamba; Yang; Blasiak (2006)	20,51
Tsai; Lee; Chang (2006)	22,83

Fonte: Autora, (2017); Figueiredo (2011); Tsamba, Yang, Blasiak (2006); Tsai; Lee; Chang (2006)

5.1.6 Análise Elementar

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. Na Tabela 18, observa-se 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 encontrados inclusive com estudos realizados no exterior.

Tabela 18: Análise elementar da fibra de coco

Análise Elementar		Outros autores		
Elementos	Valores (%)	Figueiredo (2011)	Cortez <i>et al</i> (2008)	Andrade <i>et al</i> (2004)
Carbono (C)	45,1	44,18	42,11	48,23
Hidrogênio (H)	6,8	6,74	5,23	5,23
Nitrogênio (N)	0,4	0,53	2,98	2,98
Enxofre (S) /Oxigênio (O)	47,7	48,55	-	33,31
Enxofre (S)	-	-	0,12	0,12

Fonte: Autora (2017); Figueiredo (2011); Cortez *et al.*, (2008)

Elevada concentração de carbono é uma característica da potencialidade energética da biomassa vegetal, e está correlacionado ao poder calorífico. Os teores de enxofre e nitrogênio em uma biomassa estão relacionados com o potencial poluidor após sua combustão, uma vez que são passíveis de formar compostos como óxidos de nitrogênio (NO_x) e de enxofre (SO_x). Na Tabela17 é possível verificar que os valores encontrados na análise de CNH se assemelham a valores encontrados na literatura.

5.1.7 Espectroscopia de Fluorescência de raios-X – (FRX)

A Tabela 19 apresenta os resultados obtidos em duplicata através da análise de FRX na biomassa da fibra de coco.

Tabela 19: Resultados da análise de FRX em amostra da fibra de coco.

Biomassa de Fibra de Coco	
Composição Elementar	Concentração (%)
Silício (Si)	0,191
Fósforo (P)	0,181
Enxofre (S)	0,121
Cloro (Cl)	1,530
Potássio (K)	5,017
Cálcio (Ca)	1,643
Titânio (Ti)	0,042
Manganês (Mn)	0,006
Ferro (Fe)	0,280
Cobre (Cu)	0,010
Zinco (Zn)	0,013
Bromo (Br)	0,003
Rubídio (Rb)	0,005
Estrôncio (Sr)	0,003
Cério (Ce)	0,034
Rênio (Re)	0,001
Chumbo (Pb)	0,002

Fonte: Autora, (2017)

A análise de espectroscopia por fluorescência de raios-X (FRX) fundamenta-se na medição de radiações eletromagnéticas de alta frequência, emitidos pelos elementos que constitui a amostra que possuem comprimento de onda na faixa de 0,003 a 3nm. A técnica consiste na exposição de amostra a uma radiação, os raios-X incidentes excitam os átomos constituintes da amostra, que emitem linhas espectrais com energias características do elemento com intensidades diretamente proporcional com a concentração (SANTOS *et al*, 2013). Trata-se de uma técnica vantajosa por utilizar pequenas quantidades de amostras, ser sensível permitindo a determinação de elementos traços e por possuir exatidão e precisão.

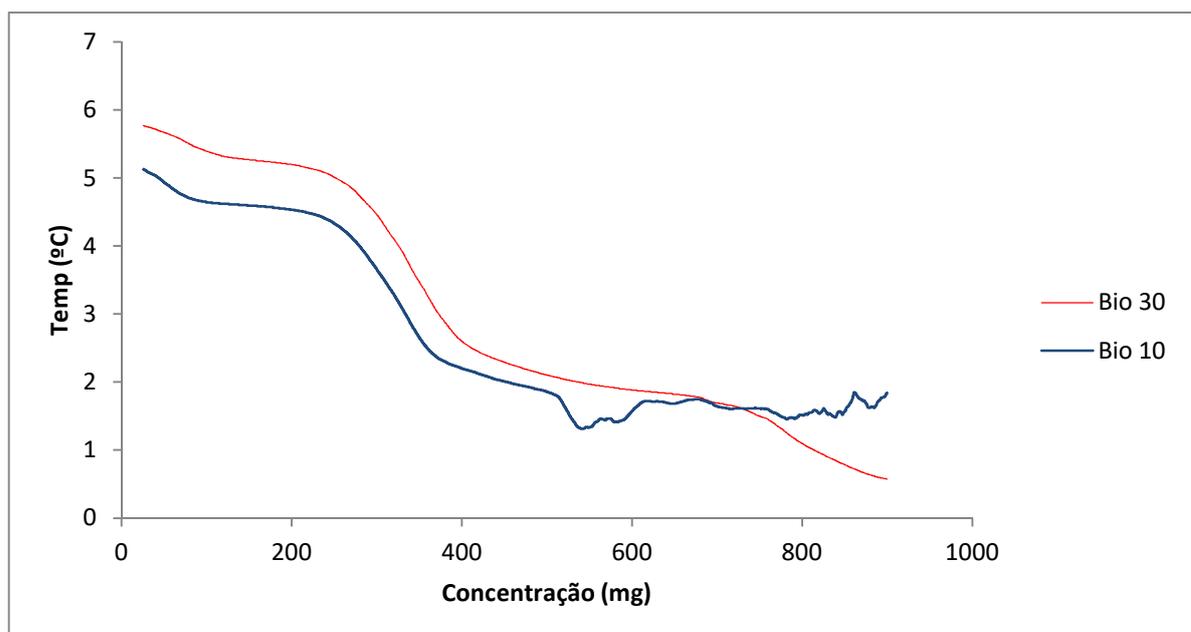
Os cinco elementos químicos de número atômico superior ao neônio ($Z>10$) que se apresentam na amostra em maior respectivamente o K, Ca, Cl, Si, e o P.

Segundo Santos, (2015), os elementos K, Ca e P são macronutrientes essenciais ao desenvolvimento das plantas sendo, portanto absorvidos facilmente do solo.

5.1.8 Análise Termogravimétrica –ATG

Na Figura 24 são apresentadas as curvas termogravimétricas (TG) para biomassa de fibra de coco. As curvas foram obtidas aplicando-se as taxas de aquecimento de 10 e 30 °C/min.

Figura 24: Curva de degradação termogravimétrica da fibra de coco.



Fonte: Autora, (2017)

As curvas de ATG apresentam um declínio no intervalo de 25 a 120 °C. Esta perda em massa possivelmente está relacionada à eliminação de água presente na biomassa. A partir da temperatura de 200°C até 450°C observa-se uma degradação maior da biomassa, o que sugere ser o intervalo em que ocorre a degradação térmica dos componentes das fibras (lignina, celulose e hemicelulose) de coco.

Segundo Albinante, (2013) as fibras naturais são compostas por celulose, hemicelulose, pectina, lignina e extrativos (gorduras, proteínas e sais inorgânicos), sendo a celulose responsável por sua resistência, devido ao seu alto grau de polimerização e orientação molecular. Para Penha (2008), os eventos observados no intervalo de 400° a 900°C devem ser conferidos a degradação da matriz lignocelulósica.

Vale salientar que a perda em massa sofrida a partir de 200 até por volta de 360°C deve ser referida a degradação de substâncias que possuam em sua composição grupos de oxigênio na superfície sugerindo serem estes respectivamente as hemiceluloses e celuloses. Enquanto que somente por volta de 500°C observa-se outra perda em massa que possivelmente esteja ligada a perda em de grupos carboxílicos, estes mais estáveis que os grupos oxigenados anteriores e que podem ser explicado pela degradação térmica da lignina.

5.1.9 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada Fourier- FTIR

A análise de FTIR consiste em avaliar a interação da radiação de infravermelho com o material como o material estudado. Os efeitos desta interação proporciona o aparecimento de comprimento de ondas (bandas) que estão diretamente associadas a grupos funcionais e, portanto a composição da matéria. A Figura 25 informa o espectro de FTIR da biomassa do coco obtido através da técnica de FTIR.

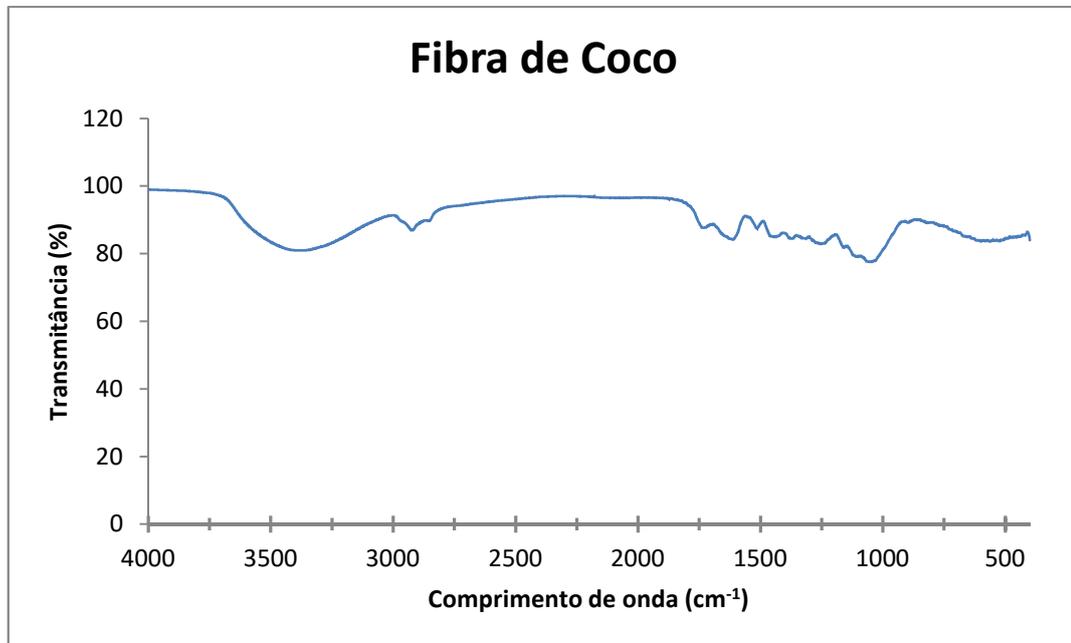
Observando o espectro da biomassa é possível verificar a formação de uma banda larga no intervalo entre 3250 e 3500 cm^{-1} . Esta região de absorção segundo é caracterizada pelo grupo OH de substâncias características da biomassa relacionadas a macromoléculas que compõe a parede celular da fibra.

Para Leão *et al.*, (2012) as fibras naturais são compostas por diversas substâncias como os alcanos, ésteres, aromáticos, cetonas e álcoois que contem oxigênio e hidroxila na formação de seus grupos funcionais.

De acordo com Rosa *et al* (2010) o pico observado na região entre 816- 783 cm^{-1} é devido às ligações glicosídicas simétricas C-H de hemicelulose e celulose, assim como as

vibrações em torno da região de 1500cm^{-1} estão relacionadas ao C=C do anel aromático e portanto a lignina e hemicelulose

Figura 25: Espectro de FTIR da biomassa de fibra de coco.



Fonte: Autora, (2017)

Para Vieira *et al.* (2009) em seu estudo com mesocarpo de coco de babaçu informa que o espectro de mesocarpo mostra diversos grupos funcionais que são próprios das substâncias que constituem a fibra de coco. Segundo Yang e Lua (2003) é um método aplicado para identificar grupos funcionais que possibilitando entender os efeitos dos mesmos na superfície do carvão.

Puziy *et al* (2007), a interpretação do espectro de FTIR é um tanto confusa uma vez que um grupo funcional pode gerar mais de uma banda e estas podem ocorrer em comprimento de ondas diferentes.

De acordo com Moreno (2007) a importância da superfície química do carvão está associada a capacidade de adsorção.

Na Tabela 20 podem-se observar os grupos funcionais, seus comprimentos de ondas e modo vibracional encontrado na fibra de coco.

Tabela 20: Apresenta os grupos funcionais observados no espectro de FTIR.

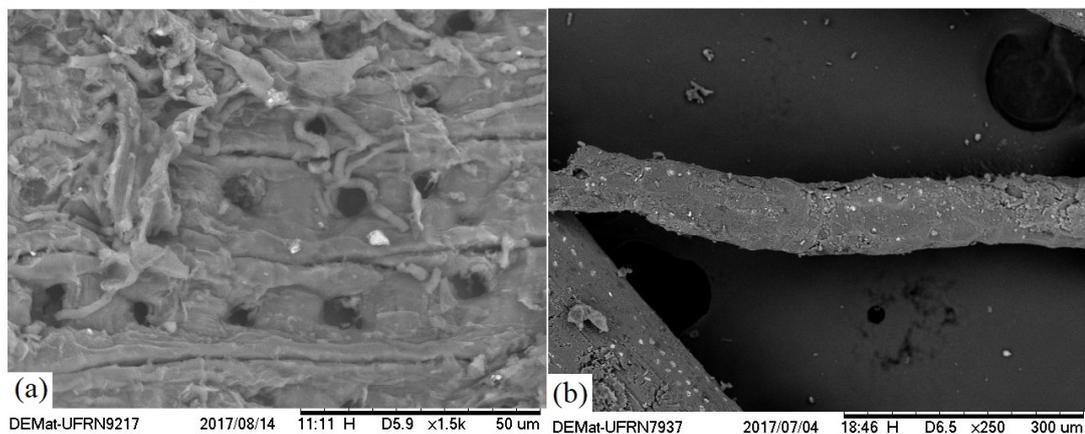
Comprimento de onda (cm ⁻¹)	Grupo Funcional
3200-3600	OH
2850-2829	CH, CH ₂
1735-1750	C = O
1600-1650	OH alcanos e água
1613	C=C
1500	C-C aromático
1440-1460	C-H aromático
1375	CH polissacarídeos
1235- 1270	CO
168	C-O-C
1044	C-O Celulose
898	C-H aromático
600-669	OH

Fonte: adaptado de Vieira *et al.*, (2009)

5.1.10 Microscopia Eletrônica de Varredura- MEV

A microscopia Eletrônica de Varredura é uma técnica instrumental usada na determinação da estrutura de uma superfície. Na Figura 26 apresenta-se a foto da fibra de coco a partir da análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

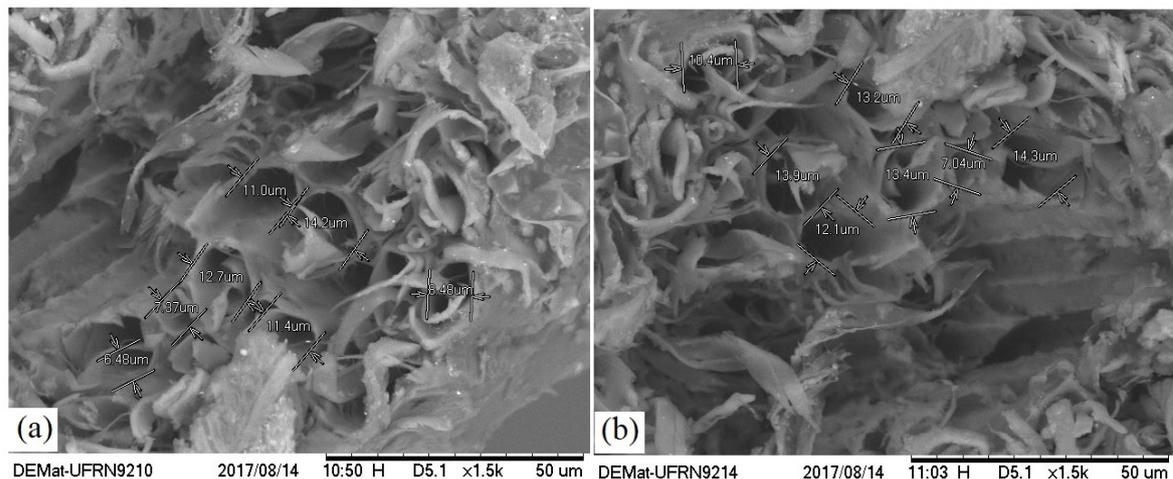
Figura 26: Microfotografia (a) e (b) da fibra de coco com ampliação de 1,5K e 250 vezes



Fonte: Autora, (2017)

Na Figura 27 é possível observar uma superfície rugosa, com presença de fendas, assim como a presença de microcristais, que provavelmente trata-se de depósitos inorgânicos de silicatos impregnados na fibra. Os silicatos, compostos formado por átomos de silício e oxigênio (SixOy) são minerais constituintes das rochas, logo a presença dos mesmos deixam evidente a influência do solo na composição da fibra de coco. Pode-se inferir mediante a imagem que não se trata de uma estrutura compacta, o que sugere uma matéria com presença de espaços vazios. Estes espaços vazios, em um processo de pirólise podem contribuir na transferência de calor e, portanto no processo de degradação termogravimétrico. A Figura 27 evidência o tamanho dos poros presentes na estrutura da fibra de coco.

Figura 27: Microfotografia (a) e (b) da fibra de coco com ampliação de 1,5K



Fonte: Autora, (2017)

5.2 RENDIMENTOS DOS PRODUTOS DA PIRÓLISE NO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 2⁴⁻¹

Efetuuou-se um balanço de massa com a finalidade de se obter os rendimentos de pirólises para as frações sólidas, líquidas e gasosas.

O rendimento máximo de produto líquido pirolítico (bio-óleo + extrato ácido) foi de 37,43% na temperatura de 500° C em uma vazão de gás inerte de 1mL/ min, taxa de aquecimento de 20° C/ min. e tempo de pirólise de 60 minutos. Enquanto que o rendimento mínimo foi de 28,39% % para a temperatura de 500° C em uma vazão de gás inerte de 1mL/ min., taxa de aquecimento de 10° C/ min. e tempo de pirólise de 30 minutos.

O rendimento máximo de carvão de fibra de coco obtidos foi de 35,57% na temperatura de 500° C em uma vazão de gás inerte de 1mL/ min., taxa de aquecimento de 20°

C/ min. e tempo de pirólise de 60 minutos. Enquanto que o rendimento mínimo foi de 28,39% % para a temperatura de 500° C em uma vazão de gás inerte de 4mL /min, taxa de aquecimento de 10° C/min e tempo de pirólise de 60 minutos e o rendimento mínimo foi de 20,18% % para a temperatura de 550° C em uma vazão de gás inerte de 1mL/min, taxa de aquecimento de 20° C/min e tempo de pirólise de 30 minutos.

O teor máximo obtidos de gás foi de 42,93% na temperatura de 550° C em uma vazão de gás inerte de 4 mL/min, taxa de aquecimento de 20° C/min e tempo de pirólise de 60 minutos e o mínimo foi de 19,45% na temperatura de 550° C em uma vazão de gás inerte de 1mL/min, taxa de aquecimento de 20° C/min e tempo de pirólise de 30 minutos. . O rendimento dos produtos da pirólise de fibra de coco obtido com do planejamento experimental 2^{4-1} em um reator de pirólise leito fixo é apresentado na Tabela 21.

Tabela 21: Rendimento das frações sólidas, líquidas e gasosas da pirólise de fibra de coco.

Ensaio	Parâmetros				Rendimentos (%)		
	Temperatura (° C)	Vazão de gás (mL/min)	Taxa de aquecimento (° C/min)	Tempo (min)	Líquido	Carvão	Gás
1	500	1	10	30	28,39	35,32	36,19
2	550	1	10	60	32,85	34,17	32,98
3	500	1	20	60	37,43	32,20	30,37
4	550	1	20	30	30,10	34,17	35,73
5	500	4	10	60	28,57	35,57	35,86
6	550	4	10	30	29,89	32,87	37,24
7	500	4	20	30	30,89	32,63	36,48
8	550	4	20	60	30,01	27,06	42,93

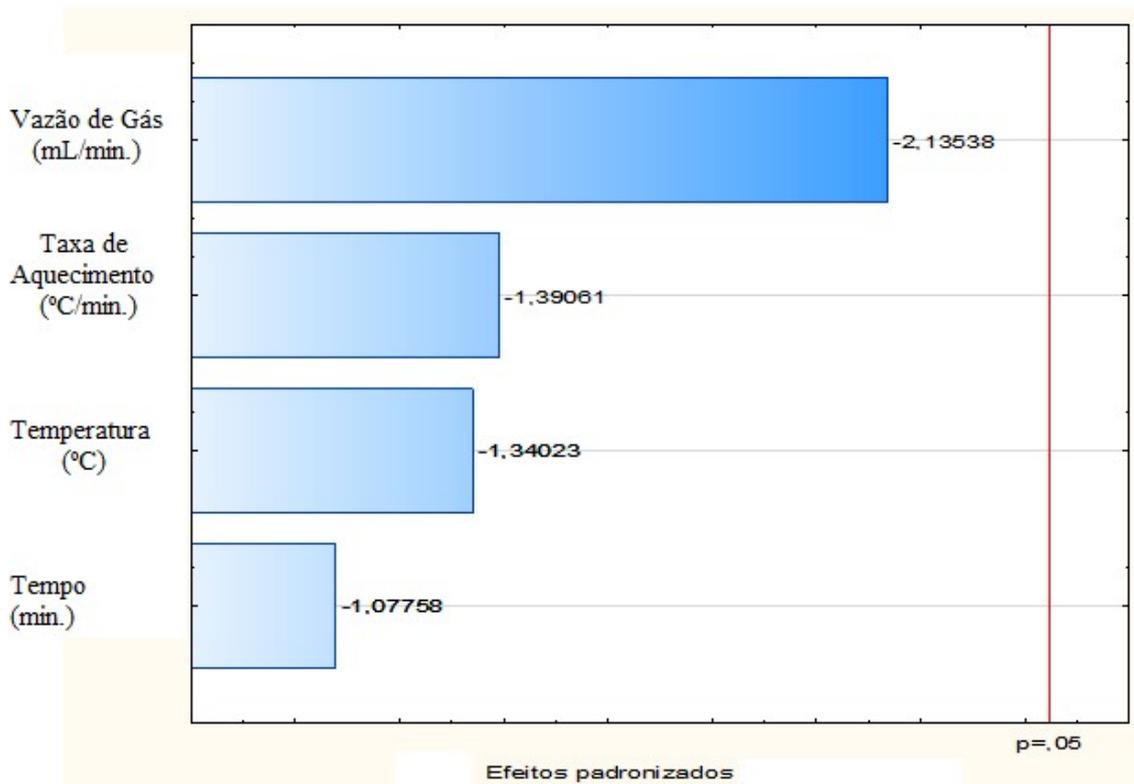
Fonte: Autora, (2017)

Com a finalidade de se verificar a influência dos parâmetros estudados na produção de carvão, lançou-se mão de um software de estatística para avaliar os efeitos a partir da construção de um diagrama de Pareto.

Na Figura 28, diagrama de Pareto, é possível observar que nenhum dos fatores estudados apresenta influencia no processo de pirólise para produção de carvão e bio-óleo, já que os valores dos parâmetros utilizados no planejamento experimental não foram

significativo estatisticamente, o que possivelmente pode ser atribuídos às perdas decorrentes do processo de pirólise no reator usado. Sendo assim, dentre os parâmetros avaliados para a biomassa de coco pode-se optar por aquela que apresente menor custo de energia e tempo.

Figura 28: Representação do Diagrama de Pareto para a obtenção de carvão a partir da pirólise de fibra de coco.

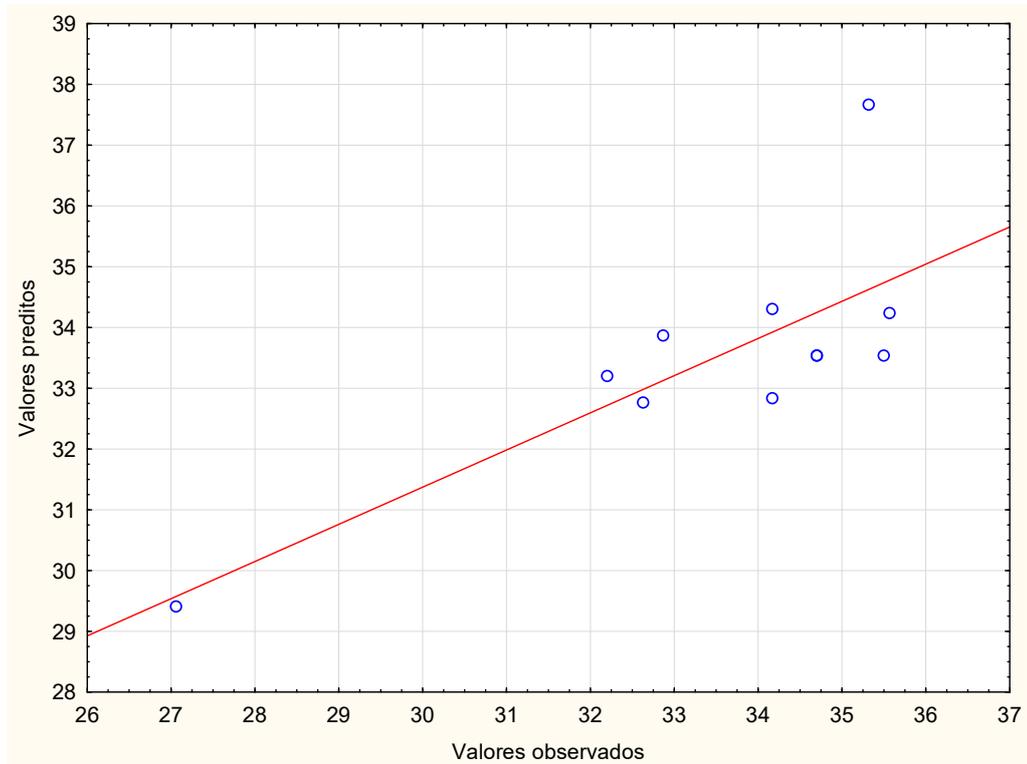


Fonte: Autora, (2017)

Os valores previstos a partir do planejamento e experimental versus valores observados após o processo de pirólise podem ser observados na Figura 29. Observa-se uma divergência entre os valores e isso pode estar associado a erros ou interferência ocorrida no próprio reator de pirólise de leito fixo.

Vale ressaltar que o reator trabalhado possui um mecanismo (semelhante a uma barreira) que dificulta o arraste de bio óleo pelo gás nitrogênio, o que pode ter acarretado a perdas superiores a 5% de bio-óleo já consolidadas na literatura, sendo estas portanto estas não consideradas no balanço de massa.

Figura 29: Valores observados versus valores previstos, para a obtenção de carvão a partir da pirólise de fibra de coco



Fonte: Autora, (2017)

5.3 RENDIMENTOS DOS PRODUTOS DA PIRÓLISE NO PONTO CENTRAL

Na Tabela 22 apresentam-se os rendimentos para as frações sólida, líquida e gasosa no durante a pirólise no Ponto Central em conformidade com o planejamento experimental adotado.

Tabela 22: Rendimento do planejamento experimental obtidos para as frações sólida, líquida e gasosa no durante a pirólise no Ponto Central

Ensaio	Parâmetros				Rendimentos (%)		
	Temperatura (°C)	Vazão de gás (mL/min)	Taxa de aquecimento (°C/min)	Tempo (min)	Líquido	Carvão	Gás
1	525	2,5	15	45	28,96	35,50	35,55
2	525	2,5	15	45	30,95	34,70	34,35
3	525	2,5	15	45	29,93	35,20	35,00
Média					29,95	35,10	34,94

Fonte: Autora, (2017)

No estudo dos rendimentos da pirólise no ponto central apresentado na Tabela 21, foi possível verificar que o rendimento médio do carvão foi superior a 35% no qual se assemelha aos ensaios 1 e 5 que também possui os maiores rendimentos de carvão segundo planejamento experimental estudado.

5.4 RENDIMENTOS DE CARVÃO E LÍQUIDOS OBTIDOS DURANTE A PIRÓLISE DE FIBRA DE COCO

Os dados experimentais obtidos nos testes iniciais da pirólise de fibra de coco são apresentados nas Tabelas 23 e 24 para a produção de carvão e líquidos, respectivamente. Foi aplicado o Teste-t simulando variâncias equivalentes nos dois tratamentos estudados, com o objetivo de se verificar a existência ou não de diferença significativa entre os resultados encontrados nas Tabelas 25 e 26.

Tabela 23: Dados de rendimento de carvão obtidos durante os ensaios de pirólise de fibra de coco

Experimentos	Temperaturas (°C)	
	500	550
1	35,32	34,17
2	32,20	34,17
3	35,57	32,87
4	32,63	27,06
Média	33,93	32,07
Desvio Padrão	1,76	3,39
Graus de Liberdade	3	3

Fonte: Autora, (2017)

Na análise de variâncias do carvão, considerando um nível de 95% de confiança, observou-se que o valor de T encontrado é menor que o valor de t- crítico, o que significa efeito nulo ou igual à zero por estar muito próximo ao erro padrão. Tal observação se repete tanto para o teste de hipótese uni- caudal quanto bi - caudal.

Tabela 24: Análise estatística através do Teste-t simulando variâncias equivalentes para a produção de carvão em ensaios de pirólise de fibra de coco

Variâncias Equivalentes	500 °C	550 °C
Média	33,93	32,07
Variância	3,101533333	11,520025
Observações	4	4
Variância agrupada	7,310779167	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	6	
Stat t	0,974158101	
P(T<=t) uni-caudal	0,183799946	
t crítico uni-caudal	1,943180281	
P(T<=t) bi-caudal	0,367599891	
t crítico bi-caudal	2,446911851	

Fonte: Autora, (2017)

Tabela 25: Dados de rendimento de líquidos obtidos durante os ensaios de pirólise de fibra de coco

Experimentos	Temperaturas (°C)	
	500	550
1	28,39	32,85
2	37,43	30,10
3	28,57	29,89
4	30,89	30,01
Média	31,32	30,71
Desvio Padrão	4,23	1,43
Graus de Liberdade	3	3

Fonte: Autora, (2017)

Observando a Tabela 26 referente ao Teste- t que avalia a variâncias de obtenção do líquido pirolenhoso, dentro de um nível de confiança de 95% também se pôde perceber comportamento similiar ao ocorrido com o do carvão. O valor de T encontrado é menor que o valor de t-crítico, o que significa efeito nulo ou igual à zero por estar muito próximo ao erro padrão. Tal observação se repete tanto para o teste de hipótese uni- caudal quanto bi- caudal.

Os dados observados nas Tabelas 24 e 26 informam que não existem diferenças significativas de médias de produção de carvão e líquidos no processo de pirólise de fibra de coco nos dois tratamentos empregados (temperaturas de 500 e 550° C), no nível de 95 % de

confiança. Isso indica que o reator de pirólise pode ser operado em temperatura mais baixa, representando assim uma economia de energia do processo.

De acordo com Pedroza *et al.*, (2014), as reações que ocorrem durante o processo de pirólise estão totalmente correlacionadas com a temperatura que a biomassa é submetida. A temperatura é um parâmetro que influencia o rendimento em carvão, líquidos e gases não condensáveis, sendo que quanto maior a temperatura, maior o grau de decomposição térmica da biomassa, com conseqüente aumento na quantidade de líquidos pirolenhoso e gases e, conseqüentemente menor rendimento em carvão.

Tabela 26: Análise estatística através do Teste-t simulando variâncias equivalentes para a produção de líquidos em ensaios de pirólise de fibra de coco

Variâncias equivalentes	500° C	550° C
Média	31,32	30,71
Variância	17,89	2,04
Observações	4	4
Variância agrupada	9,963079167	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	6	
Stat t	0,272185189	
P(T<=t) uni- caudal	0,39730186	
t crítico uni- caudal	1,943180281	
P(T<=t) bi- caudal	0,794603719	
t crítico bi- caudal	2,446911851	

Fonte: Autora, (2017)

5.5 CARACTERIZAÇÕES DO CARVÃO

São apresentados a seguir os resultados das caracterizações químicas das frações sólidas obtidas durante a pirólise de fibra de coco da baía em reator de leito fixo.

5.5.1 pH

A análise de pH do carvão vegetal permite avaliar as interações eletrostáticas, fator determinante em um processo de adsorção. Sabe-se que as características ácidas ou básicas de um carvão são determinadas pelo seu modo de preparação bem como aos grupos químicos disponíveis em sua superfície. O valor de pH encontrado no carvão foi 8,95 o que indica a

presença de compostos de natureza básica, sugerindo a inexistência de grupos ácidos e oxigênio em sua superfície.

5.5.2 Análise Imediata

Na Tabela 27 apresentam-se os resultados obtidos nas análises imediatas da fibra de coco e do carvão.

Tabela 27: Análise Imediata em finos de carvão obtidos no processo de pirólise da fibra de coco

Carvão (temp.°C).	Análise Imediata (%)			
	Cinzas	Umidade	Material Volátil	Carbono Fixo
500	8,92	4,33	42,45	44,3
550	7,23	5,76	43,79	43,22
525	7,63	6,69	42,56	43,12

Fonte: Autora, (2017)

As cinzas representam os minerais existentes no carvão vegetal. Valores elevados de cinzas representam baixo poder calórico, e por consequência um carvão de má qualidade no qual pode provocar corrosão dos equipamentos utilizados na conversão energética.

A umidade corresponde 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.

Sabe-se que para um processo de obtenção de energia, a determinação de material volátil e de carbono fixos é de fundamental importância, uma vez que, valores elevados de material volátil e baixo teor de carbono fixo correspondem a uma queima rápida do combustível.

O carbono fixo promove a estabilidade e resistência térmica do combustível. A quantidade de carbono fixo de acordo com Reis *et al.*, (2012) está diretamente relacionada ao poder calorífico superior do carvão vegetal, uma vez que a entalpia associada ao carbono é que determina o valor calórico dos combustíveis submetidos à pirólise. Enquanto que valores de material volátil elevados sugerem que a estrutura do carvão vegetal, apresente níveis de porosidade, elevado como também densidade reduzida.

5.5.3 Análise Elementar- CNH

A tabela 28 informa a composição química obtida na análise do carvão de coco bem como apresenta resultados de outros autores.

Tabela 28: Análise elementar do carvão de fibra de coco obtido no processo de pirólise

Análise Elementar		Outros autores	
Elementos	Valores (%)	Figueiredo (2011)	Tsai; Lee; Chang (2006)
Carbono (C)	69,32	62,26	69,33
Hidrogênio (H)	2,79	3,33	3,26
Nitrogênio (N)	1,14	0,88	0,94
Enxofre (S) /Oxigênio (O)	26,75	33,58	-
Enxofre (S)	-	-	-
Oxigênio (O)	-	-	15,29

Fonte: Autora, (2017)

Analisando a Tabela 28 é possível verificar que os valores obtidos na análise elementar estão bem próximo dos valores encontrados por outros autores. Quando se observa o Valor de carbono percebe-se que o valor obtido é semelhante ao de Tsai; Lee e Chang.

5.5.4 Determinação de Carbono Orgânico Total (COT)

Na análise elementar o teor de carbono determinado engloba valores de carbono orgânico e carbono inorgânico, para tanto é importante verificar o percentual de carbono orgânico presente no carvão, pois se entende que este está diretamente relacionado com a qualidade do carvão e seu poder calorífico característica importante no processo de avaliar o potencial energético da matéria.

Apesar de se esperar que praticamente todo o carbono disponível no carvão seja de fonte orgânica, observa-se que existe um percentual significativo inorgânico que deve estar relacionado com o CO₂ do ciclo do carbono que fora absorvido pela planta para produção de glicose e de carbonatos e bicarbonatos próprios do solo em que ocorreu o cultivo da espécie.

Na Tabela 29 informa a média dos valores de carbono orgânico encontrado na análise do carvão estudado, que fora realizada em triplicata assim como faz a relação entre o percentual de carbono total da análise elementar para encontrar o percentual de carbono inorgânico contido no carvão de coco.

Tabela 29: Valores de Carbono Orgânico no carvão de fibra de coco

	Carbono Orgânico Total (%)	Carbono Total (%)	Carbono Inorgânico (%)
Carvão da fibra de Coco	47,033	69,32	22,287

Fonte: Autora, (2017)

5.5.5 Poder Calorífico Superior – PCS

Segundo Viera, (2012) O poder calorífico superior está relacionado com a qualidade do combustível e indica a quantidade de energia liberada durante a transferência de calor. Para Brand (2010), o PCS é um parâmetro para se avaliar o potencial energético de um combustível. Na Tabela 30 disponibiliza o valor de poder calorífico superior do carvão produzido a partir da fibra de coco obtido neste trabalho e por outros autores.

Tabela 30: Valores de poder calorífico superior para carvão de fibra de coco

Pesquisadores	Poder Calorífico Superior (MJ kg⁻¹).	
Autor (2017)	28,136	--
Figueiredo (2011)	23,79	26,29
Andrade <i>et al.</i> ,(2004)	22,807	-

Fonte: Autora, (2017)

Observa-se que os valores obtidos na análise de poder calorífico estão bem acima de resultados de outros autores, o que evidência um carvão mais rico energeticamente.

5.5.6 Espectroscopia de Fluorescência de raios –X (FRX)

A análise de espectroscopia por fluorescência de raios-X (FRX) realizada no carvão obtido por pirólise na biomassa de coco é um método de identificação de composição elementar número atômico superior ao neônio ($Z > 10$) onde dar-se através de um método de análise quantitativa e qualitativa.

Trata-se de uma técnica não destrutiva que permite a determinação simultânea de diferentes elementos na amostra.

A Tabela 31 apresenta os resultados obtidos em duplicata através da análise de FRX no carvão obtido empregando o processo de pirólise na fibra de coco nas temperaturas de 500 e 550°C.

Tabela 31: Resultados da análise de FRX em amostra de Carvão de fibra de coco

Componentes Inorgânicos do Carvão de Fibra de Coco (%)		
Composição Elementar	Concentração do carvão a 500 °C	Concentração do carvão a 550 °C
Silício (Si)	0,455	0,442
Fósforo (P)	0,386	0,398
Enxofre (S)	0,115	0,108
Cloro (Cl)	1,202	0,702
Potássio (K)	8,058	8,223
Cálcio (Ca)	3,4487	3,583
Ferro (Fe)	0,876	1,008
Elementos Traços encontrados em ppm		
Titânio (Ti)-	907,5	878,7
Manganês (Mn)	221,7	219,1
Níquel (Ni)	33,9	28,0
Cobre (Cu)	143,2	132,7
Zinco (Zn)	302,5	251,2
Arsênio (As)	5,7	6,1
Bromo (Br)	41,9	37,8
Rubídio (Rb)	99,0	92,3
Estrôncio (Sr)	68,8	67,1
Zircônio (Zr)	23,9	37,1
Cério (Ce)	510,6	454,2
Európio (Eu)	173,2	168,0
Itérbio (Yb)	15,3	11,9
Chumbo (Pb)	33,4	39,3
Ítrio (Y)	-	3,1

Fonte: Autora, (2017)

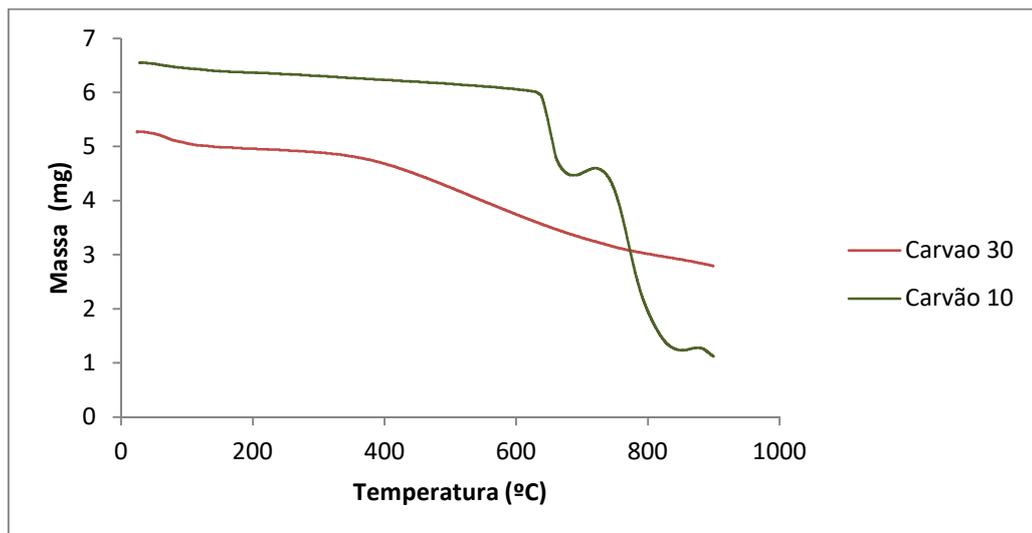
Os elementos químicos de número atômico superior ao neônio ($Z > 10$) que se apresentam na amostra em maior quantidade são respectivamente o K, Ca, Cl, Fe, Si, P e S. Ainda foi possível identificar elementos traços bem raros como o Yb e Y.

Comparando os resultados apresentados na Tabela 30, os carvões obtidos por pirólise em diferentes temperaturas apresentam resultados semelhantes, o que sugere que os processos de carbonização não promoveram variações significativas nas concentrações dos elementos determinados.

5.5.7 Análise Termogravimétrica (TG)

Na Figura 30 são apresentadas curvas termogravimétricas (TG) para o carvão de fibra de coco. As curvas foram obtidas aplicando-se as taxas de aquecimento de 10 e 30 °C/min.

Figura 30: Curva de degradação termogravimétrica do carvão de fibra de coco



Fonte: Autora, (2017)

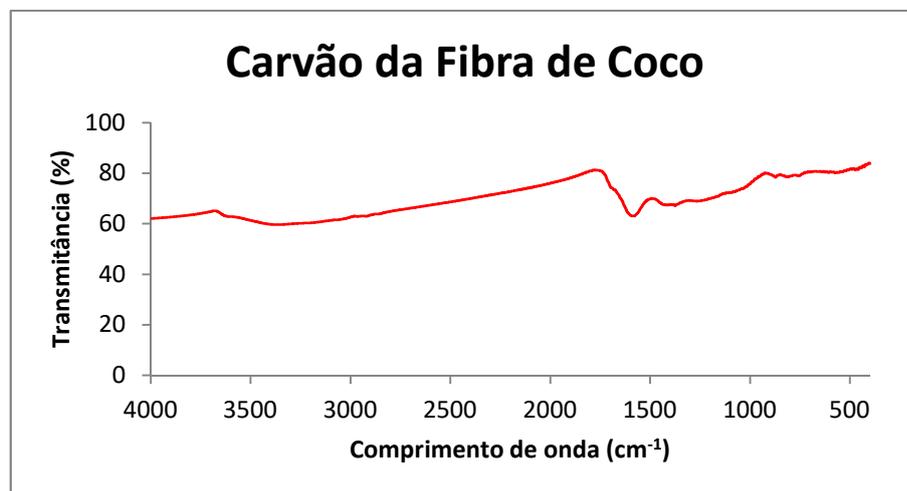
Analisando a Figura 30 é possível perceber que uma perda em massa no intervalo de 25 a 100 °C que possivelmente esta associado à eliminação de água e CO₂ e um evento que ocorre no intervalo de 300 a 600°C relacionado a faixa de maior estabilidade térmica do carvão. Nota-se ainda que a maior perda em massa acontece a partir de 600°C e que possivelmente refere-se à decomposição de carbono estrutural associado a grupos fenólicos são bem mais estáveis devido ao arranjo molecular. É possível observar ainda que a partir da temperatura de 800°C toda estrutura sofre decomposição termogravimétrica.

Mediante ao observado, é possível concluir que a curva de ATG gera informações importantes para a escolha de temperatura de pirólise a serviço do produto que se deseja.

5.5.8 Espectroscopia de Infravermelho com transformada Fourier (FTIR)

A análise de FTIR proporciona a formação de espectros que informa efeitos das interações de infravermelho com a matéria em de comprimento de ondas que estão diretamente associadas a grupos funcionais e, portanto a composição da matéria. A Figura 31 informa o espectro de FTIR do carvão de fibra de coco obtido.

Figura 31: Espectro de FTIR do carvão de fibra de coco.



Fonte: Autora, (2017)

De acordo com Vieira *et al.*, (2009) os eventos ocorridos no comprimentos de ondas (referente a estiramentos ou deformações) em 3,750; 1750; 1600; 1500; e 800 observado no espectro de FTIR estão respectivamente relacionados aos grupos funcionais OH; C=O; OH da água ; C-C aromático; C-H aromático. Este espectro confirma a análise de TG, no que se refere à escolha da temperatura de 500° C para pirólise na obtenção de carvão ser a de maior estabilidade na estrutura carbonácea.

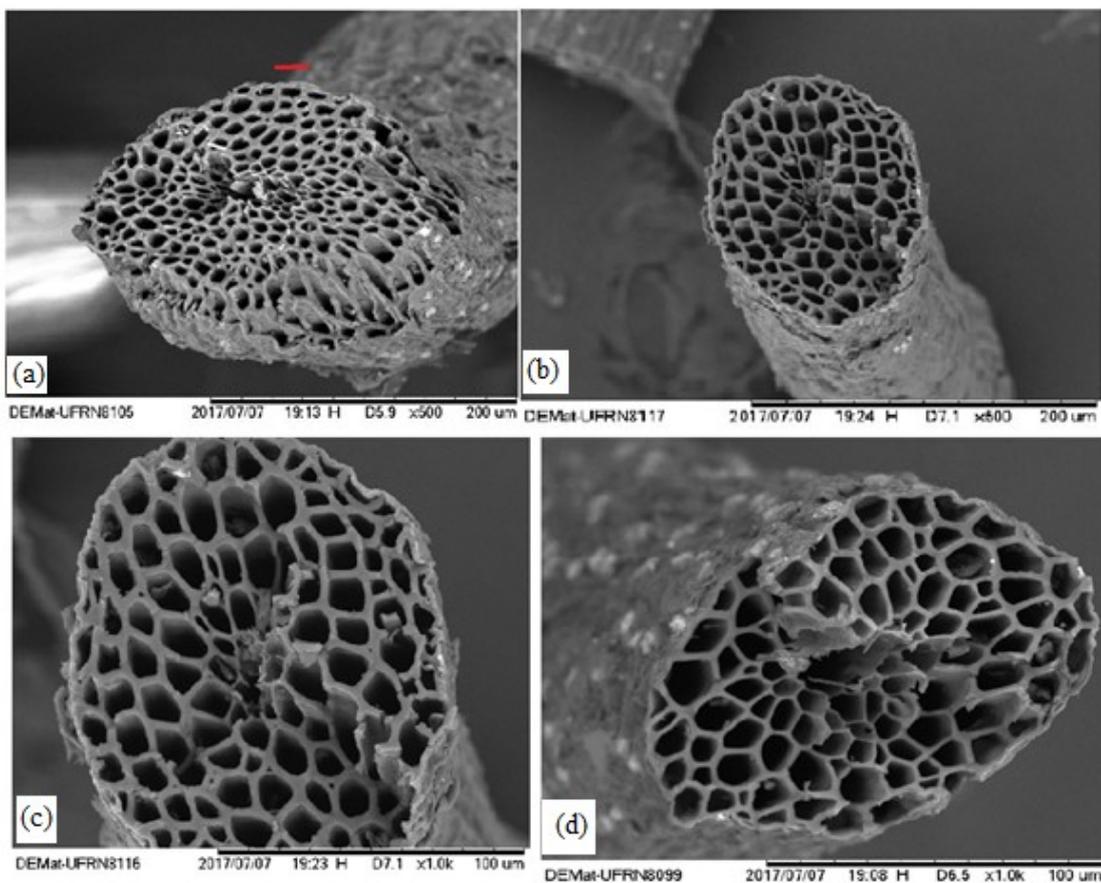
5.5.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi empregada com a finalidade de se adquirir informações da estrutura e a distribuição dos poros da superfície do carvão de coco formado no processo de pirólise.

Segundo Mohan *et al.*, (2014) o processo de pirólise confere ao carvão uma estrutura microporosa ao carvão formado com potencial de filtração e adsorção de poluentes orgânicos e inorgânicos. É importante salientar que de acordo com Westerhof *et al.*, (2009) as propriedades dos produtos formados a partir de pirolise sofrem influência significativa de acordo com a temperatura atribuída ao processo.

Na Figura 32 estão apresentadas imagens obtidas com magnitudes 500 e 1,0k vezes o tamanho da amostra.

Figura 32: Microfotografias de carvão de fibra de coco obtido no processo de pirólise (a) profundidade dos poros, (b) e (c) diâmetro dos poros e (d) presença de silicatos



Fonte: Autora, (2017)

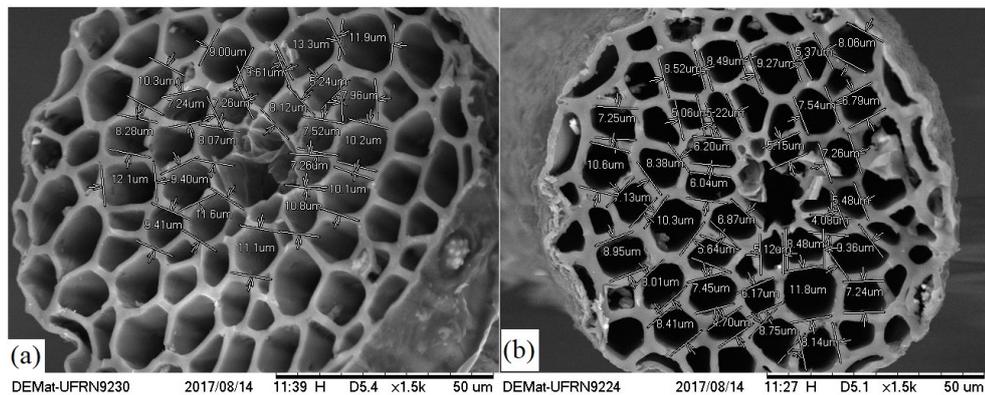
Observando as imagens apresentadas nas Figuras 32 (a), (b), (C) e (d) é possível identificar uma vasta quantidade de poros com forma esférica que se dispõe com tamanho e de maneira uniforme. Admite-se, portanto que a elevada quantidade de poros pode contribuir com uma maior da área superficial porém não é fator determinante.

Quanto ao tamanho os poros podem ser classificados segundo a União Internacional de química pura Aplicada- IUPAC em microporos que possui dimensões moleculares inferiores a 2nm (0~ 20 Å), mesoporos com dimensões entre 2 a 50nm (20~ 500 Å),

macroporos o qual possui dimensões entre 50 a 7500 nm (0,05~ 7,5 μm), e megaporos aqueles com dimensões superiores a 7500nm ($> 7,5 \mu\text{m}$).

A Figura 33 fornece informações sobre o tamanho dos poros observados no carvão de fibra de coco obtido no processo de pirólise. Estas imagens são microfotografias com magnitude de 1,5k vezes ao tamanho da amostra.

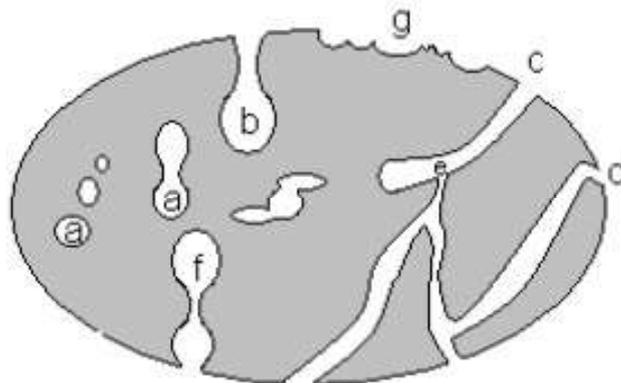
Figura 33: Microfotografias (a) e (b) de MEV de carvão de fibra de coco evidenciando tamanhos dos poros



Fonte: Autora, (2017)

Quanto ao tipo, os poros, podem ser classificados como abertos (b, c, d, e, f, g) ou fechado (a) segundo a sua disponibilidade a um fluido externo. Os poros fechados exercem influência sobre as propriedades mecânicas enquanto que os poros abertos são ativos ao fluxo de gases e líquidos (GIMENEZ *et al*, 2014). A Figura 34 científica a classificação dos tipos de poros em conformidade com Gimenez *et al*, (2014) em (a) fechados, (b) gargalo de garrafa, (c) cilíndricos, (d) afunilados, (e) interconectados, (f) irregulares. A letra (g) representa a rugosidade da superfície.

Figura 34: Classificação dos tipos de poros.



Fonte: Gimenez *et al.*, (2014)

Observando a imagem informada na Figura 34 e traçando um paralelo com as microfotografias de MEV permite sugerir a natureza do tamanho dos poros, com indicativo de ser um poro do tipo C por apresentar uma superfície homogênea, cavidades alongadas e abertura em formato oval.

5.5.10 Análise da Área Superficial (BET/N₂)

Na análise de área da superfície dos poros foi obtido um resultado de 30,3801m²/g caracterizando o carvão de baixa área de superfície para adsorção. Relacionando esse valor de área de superfície com informações obtidas em MEV (tipo de poro, tamanho de poros, e homogeneidade dos mesmos) permite-se sugerir que a área superficial deva estar comprometida com a presença de carbonos amorfos, evidenciando a necessidade de se empregar um método de ativação para o carvão produzido como forma de eliminá-los. De acordo com Moreno-Castilla (2004), os metais presentes no carvão podem ter contribuído para a redução do potencial de adsorção do material, com a consequente diminuição da porosidade.

5.5.11 Índice de Azul de Metileno

A determinação do índice de azul de metileno tem como fundamento verificar a capacidade adsorptiva do carvão produzido no processo de pirólise de fibra de coco. Sabe-se que esta análise avalia se o carvão possui uma mesoporosidade em virtude do tamanho da molécula do corante.

Entende-se por adsorção como o acontecimento que ocorre na interface entre duas substâncias, podendo ser entre um sólido e um líquido (caso estudando), um sólido e um gás ou um líquido e um gás. Segundo Fernandes (2008), a adsorção é influenciada por diversos fatores entre eles a natureza do adsorvente, adsorbato e as condições de adsorção (temperatura e pressão e pH). Entende-se que a capacidade de adsorção é determinada pela sua área superficial específica, como pela presença, tamanho e distribuição de poros, teor de cinzas, densidade e a natureza de grupos funcionais presentes em sua superfície.

De acordo com Moreno-Castilla (2004) ao eliminar as cinzas o carvão tem seu caráter hidrofóbico aumentado como também a capacidade de adsorção. O teor de cinzas são decorrentes da presença de substâncias inorgânicas entre elas óxidos inorgânicos, fosfatos,

sulfatos, cloretos, carbonatos e silicatos de K, Na, Ca, Mg, Fe e Al, solúveis em substâncias polares como a água.

A área superficial específica é determinada através da análise de BET (método proposto por Brunauer, Emmet e Teller). No caso deste trabalho usou-se o gás nitrogênio para se obter informações sobre a distribuição dos tamanhos dos poros e à área de superfície total.

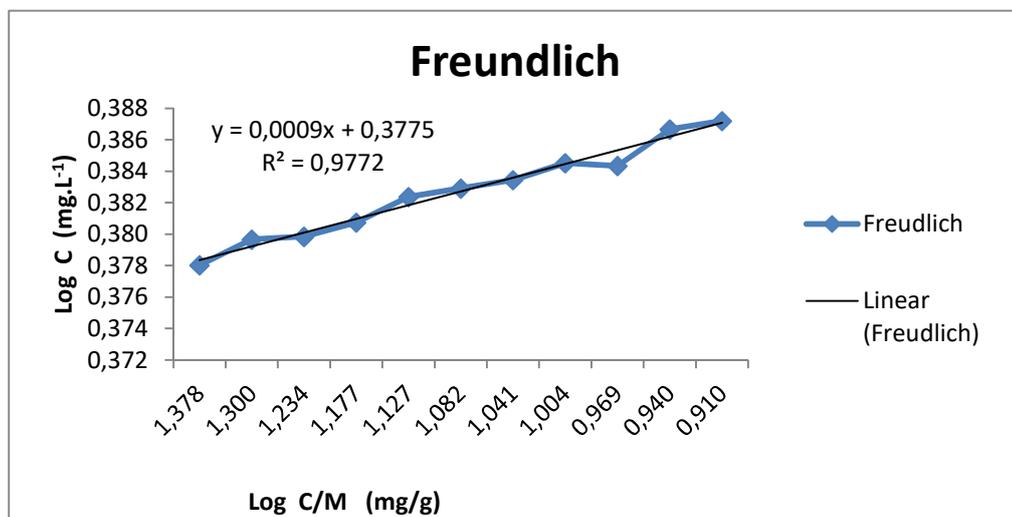
Para Cabal *et al.*, (2009) a composição da biomassa também emite informações quanto a natureza dos poros. Valores elevados de lignina proporciona estrutura de mesoporos enquanto que valores elevados de celulose pode sugerir a formação de estruturas ricas em microporos.

A partir da adsorção de azul de metileno é possível avaliar como carvão interage com a solução de azul de metileno, de forma que, compreendendo a natureza da interação, seja possível realizar o melhor uso do carvão (adsorvente). Ao relacionar a concentração do azul de metileno (adsorbato) e a massa de adsorvente usada no processo de adsorção é possível se obter a quantidade máxima de adsorção nas condições em que fora submetido.

Mediante as equações resultados obtidos na adsorção de azul de metileno foram impetrados as Figuras 35 e 36 que apresentam gráficos lineares para a obtenção de parâmetros alusivos aos modelos de Freundlich e Langmuir,

Na Figura 35 apresenta-se a análise do equilíbrio segundo as isotermas de adsorção do modelo de Freundlich.

Figura 35: Isotermas Freundlich para adsorção de azul de metileno

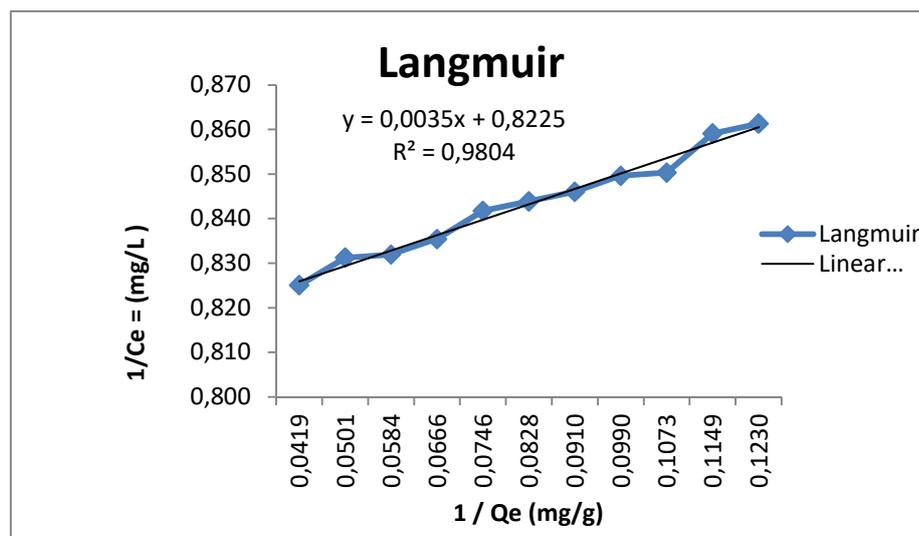


Fonte: Autora, (2017)

A equação da reta obtida por meio da linearização é a seguinte: $y = 0,0009x + 0,3775$ ($R^2 = 0,9772$). Sendo assim, considerando que a linearização da isoterma de Freundlich o $\log K$ representa o coeficiente linear da reta, correspondendo experimentalmente a $-0,3775$.

Quanto ao inverso de n ($1/n$), corresponde ao coeficiente angular da reta, o valor encontrado foi de $0,0009$. Sendo assim, n é igual a $1,11$, corresponde ao inverso da massa de adsorvente utilizada ($1/m$). Sabe-se que somente valores do expoente $1/n$ no intervalo de $0,1 < 1/n < 1$ indicam condições favoráveis logo, como o valor de $n = 1,11$, indica que a adsorção não se ajusta ao modelo uma vez que se apresentando condições desfavoráveis. Valor de $n > 1$ pode significar que houve alguma perda significativa de adsorbato ou até mesmo na existência de impurezas possa ter ocorrido perda de massa do adsorvente no decorrer do experimento. A Figura 36 apresenta a análise do equilíbrio segundo as isotermas de adsorção do modelo de Langmuir.

Figura 36: Isoterma de Langmuir para adsorção de azul de metileno



Fonte: Autora, (2017)

A partir da análise da curva da reta no modelo de Langmuir percebe-se que o coeficiente de correlação (R^2) é de $0,9804$, portanto superior ao (R^2) encontrado na isoterma de Freundlich, sugerindo, portanto uma melhor adequação a este modelo por apresentar o coeficiente de correlação bem próximo de 1. Este resultado ainda prevê a adsorção possui uma interação de natureza química entre o adsorvente carvão de coco e o adsorbato azul de metileno.

6. CONCLUSÕES

A fibra de coco se apresenta como uma fonte alternativa de uso energético, devido quantidade de calor gerado que pode ser confirmado pela análise de poder calorífico.

O emprego do coco *in natura* para a geração de energia é uma alternativa de minimização de quantidade de resíduos sólidos urbanos, uma vez que sua disponibilidade é elevada em parques, locais turísticos entre outros além de permitir minimizar problemas de saúde pública, já que é passível de acumular água de chuva, local propício para a proliferação de vetores transmissores de doenças.

A pirólise da fibra de coco apresenta-se como uma técnica vantajosa haja vista que além da produção de carvão são gerados outros produtos como o líquido pirolenhoso e gás.

O aproveitamento da fibra de coco além de ser ambientalmente adequado, pode vir a contribuir na promoção e desenvolvimento de regiões menos favorecidas economicamente, por meio do aumento de empregos e da geração de receita.

O uso de uma ferramenta como a de desenvolvimento organizacional experimental (DOE) é vantajoso por permitir otimização do processo e garantir combinação entre todos os fatores avaliados.

A escolha por um DOE fatorial (planejamento experimental escolhido) quando as condições são permitidas estatisticamente, é bem mais atrativo por proporcionar um número mínimo de ensaios mantendo as combinações e a confiança na metodologia e minimizam os custos, operacionais de um trabalho de pesquisa.

O teor de voláteis pode ter contribuído significativamente com o tamanho e a forma dos poros observados nas microfotografias de MEV.

O elevado teor de lignina presente na fibra de coco contribui significativamente na estrutura do carvão e porosidade. A lignina se mostra bastante resistente à decomposição, isso é confirmado na curva de ATG. Essa resistência pode ser explicada na estrutura molecular que é bem mais complexa quando comparada com a estrutura da hemicelulose e celulose.

Os valores de cinzas encontrados apresenta-se como fator que interferem diretamente na área superficial do carvão. A pequena área superficial ainda pode estar relacionada à existência de carbonos amorfos presentes na estrutura do carvão, e ou a carbonos inorgânicos.

O resultado obtido na análise de carbono orgânico total demonstra que o carvão de fibra de coco possui potencial para uso energético, por apresentar valor de carbono orgânico elevados.

A relação entre a massa de azul de metileno (adsorvato) e da unidade de massa do carvão (adsorvente) com a concentração de azul de metileno remanescente na solução é informada nas isotermas de Freundlich e Langmuir e suas equações de retas demonstram que o modelo que mais se ajustou foi o de Langmuir por apresentar o R^2 mais próximo de 1. O modelo de Langmuir mostra uma interação de natureza química entre a superfície do carvão e a solução de azul de metileno.

A partir dos resultados obtidos, fica evidenciado o potencial da utilização do carvão de fibra de coco em ensaios de adsorção de poluentes.

7 SUGESTÕES DE PESQUISAS FUTURAS

Faz - se necessário a aplicação d um processo de ativação no carvão como a finalidade de se viabilizar a liberação da área superficial dos poros informados nas microimagens de MEV.

Entende-se que há uma necessidade de realizar ensaios de adsorção de iodo e de fenol para verificar o comportamento adsortivo do carvão mediante moléculas pequenas e médias.

É necessário que se realize análise econômica para determinar níveis ótimos para o processo de pirólise a fim de se comprovar valor comercial dos produtos gerados no processo.

REFERÊNCIAS

- ABBASI, T. Biomass energy and the environmental impacts associated with its production and utilization. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. India: Elsevier, v. 14, p. 919-937, 2010.
- AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA (ANEEL). Atlas de Energia Elétrica do Brasil: Derivados de Petróleo, 2005. Disponível em: <http://www2.aneel.gov.br/arquivos/pdf/atlas_par3_cap7.pdf>. Acesso em: 24 de Janeiro de 2017.
- ALBINANTE, Sandra Regina; PACHECO, E. B. A. V.; VISCONTE, Leila Lea Yuan. Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para mistura com poliolefinas. *Química Nova*, v. 36, n. 1, p. 114-122, 2013
- ANDRADE, Azarias, Machado de; PASSOS; Paulo Roberto de Assis; MARQUES, Luiz Guilherme da Costa; OLIVEIRA, Luciano Basto; VIDAURRE, Graziela Baptista ; ROCHA, José das Dores de Sá.. Pirólise de resíduos do coco-da-baía (*cocos nucifera Linn*) e análise do carvão vegetal. *R. Árvore*. V.28,707-714,2004.
- ALMEIDA, M. L. O. d'. Composição química dos materiais lignocelulósicos. In: *Celulose e papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica*. São Paulo: Instituto de Pesquisas do Estado de São Paulo, v. 1, p. 46-115, 1988.
- ARAGÃO, W. M.; CRUZ. E.M. O.; HELVÉCIO, J. S., caracterização morfológica do fruto e química da água de coco em cultivares de coqueiro anão. Embrapa. Aracaju, 2002.
- ANIRUDHAN, T. S.; SREEKUMARI, S. S. Adsorptive removal of heavy metal ions from industrial effluents using activated carbon derived from waste coconut buttons. **Journal of Environmental Sciences**, v. 23, n. 12, p. 1989-1998, 2011.
- BARROS, João de. Da Ásia de João de Barros Dos feitos que os Portuguezes fizeram no Descobrimento, e conquista dos Mares, e Terras do Oriente. Década Terceira. Lisboa: Na Régia Officina Typografica, 1777-1788 (Biblioteca Nacional Digital).
- BRAND, M. A. Energia de biomassa florestal. Rio de Janeiro: Interciência, 2010.131p
- BRASIL. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**. Brasília, 3 ago. 2010.
- BRASIL. Balanço energético nacional. Brasília: Empresa de Pesquisa Energética, 2011.
- BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Programa de Incentivo às Fontes Alternativas de Energia Elétrica (Proinfa)**. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/programas/proinfa/>>. Acesso em: 24 de Janeiro de 2017.

CABAL, B., BUDINOVA, T., ANIA, C.O., TSYNTSARSKI, B., PARRA, J.B., PETROVA, B., “Adsorption of naphthalene from aqueous solution on activated carbons obtained from bean pods.” 161 (2009) *Journal of Hazardous Materials* 1150-1156.

CABRAL, Mirelle Márcio Santos . Aproveitamento da casca do coco verde para a produção de etanol de segunda geração. 2015.

CAZZETA, A. L., VARGAS, A. M., NOGAMI, E. M., KUNITA, M. H., GUILHERME, M. R., MARTINS, A. C., & ALMEIDA, V. C. NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 174, n. 1, p. 117-125, 2011.

COELHO, M. A. Z., LEITE, S. G. F., ROSA, M. D. F., & FURTADO, A. A. L. Aproveitamento de resíduos agroindustriais: produção de enzimas a partir da casca de coco verde. **Boletim Ceppa**, v. 19, n. 01, p. 33-42, 2001.

COSTA JUNIOR, S. S. da. Carvão ativado produzido a partir do endocarpo de coco da baía (*Coccus Nucifera*) aplicado no tratamento de efluente têxtil, 2014.

CORTEZ, L. A. B; LORA, E. E. S.; AYARZA, J. A.C. 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, 2008.

DAL MOLIN, Daniela. Caracterização de bio-óleos obtidos por pirólise rápida de serragem de lignocel e de bagaço da cana-de-açúcar e avaliação da influência do uso do catalisador nos produtos obtidos pela pirólise catalítica do bagaço da cana-de-açúcar empregando a GCxGC/TOFMS. 2015.

EBEL, Ivana. Uol notícias: ciências e saúde: indústria investe na casca do coco como matéria prima. 6 de abril de 2013. Disponível em: <https://noticias.uol.com.br/ultimas-noticias/deutschewelle/2013/04/06/industria-investe-no-uso-da-casca-de-coco-como-materia-prima.htm> . Acesso em: 25 de Janeiro de 2017.

EPE [Empresa de Pesquisa Energética]. **Balço Energético – Ano Base 2014**. Rio de Janeiro: EPE, 2015.

FAO 2011. World Production. Disponível em: <www.faostat.org.br>. Acesso em: setembro de 2016.

FARUK, O., BLEDZKI,H., FINK,H.P., SAIN, M., 2012, “Biocomposites Reinforced with natural Fibers: 2000-2010”, *Progress in Polymer Science*.

FIGUEIREDO, A. L. Pirólise termoquímica de pós da fibra de coco seco em um reator de cilindro rotativo para produção de bioóleo. 2011. 113 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia do Petróleo). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

FOALE, M.; HARRIES, H. Farm and Forestry Production and Marketing Profile for Coconut (*Cocos nucifera*). In: ELEVITCH, C. R. (Ed.). **Specialty Crops for Pacific Island Agroforestry, Holualoa, Hawai‘i: Permanent Agriculture Resources (PAR)**, 2009. Disponível em: <http://agroforestry.net/scps>. Acesso em: janeiro de 2016

FONTES, H. R.; FERREIRA, J.M.S.; SIQUEIRA, L.A. Sistema de produção para a cultura do coqueiro: Sistema de produção 01. Embrapa Tabuleiros Costeiros, Aracaju, 2002. Disponível em: <http://www.cpctc.embrapa.br>. acessado em abril de 2016.

FONTES, H. R.; WANDERLEY, M. Situação atual e perspectivas para a cultura do coqueiro no Brasil. Aracaju: Embrapa Tabuleiros Costeiros. Documento 94, 16p. Aracaju, 2006.

FONTES, H. R. Caracterização do quadro atual e principais ameaças à produção decoco seco no nordeste do Brasil. 2010. Disponível em: <<http://www.embrapa.br/imprensa/artigos/2010/caracterizacao-do-quadro-atual-e-principais-ameacasa-producao-de-coco-seco-no-nordeste-do-brasil>>. Acessado em: 24/08/ 2016

FONTENELE, Raimundo Eduardo Silveira; **AGROINDUSTRIAIS, Cadeias. Cultura do Coco no Brasil: Caracterização do Mercado Atual e Perspectivas Futuras.** In: CONGRESSO DA SOBER. 2005. p. 20-23.

GIL, Antônio Carlos. Como elaborar Projetos de Pesquisa. 4ª Edição. São Paulo Editora Atlas, 2002.

GIMENEZ, I. F.; FERREIRA, O. P.; ALVES, O. L.. Desenvolvimento de Ecomateriais: Materiais porosos para aplicação em Green Chemistry(Química Verde). Campinas, SP: Lqes, 2014.

GÓMEZ, E. O., ROCHA, J., PÉREZ, J., & PÉREZ, L Pirólise rápida de materiais lignocelulósicos para obtenção de bioóleo. In: CORTEZ, L.A.B; LORA, E.E.S;GOMEZ, E.O.(org). Biomassa para energia. Campinas. São Paulo. Editora Unicamp, 2011.

IBGE. Produção Agrícola Municipal. Disponível em: <<http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/pesquisa>>. Acessado em outubro 2016.

LIMA JÚNIOR, C. L.; SAMPAIO, E. V. S. B.; LIMA, R. L. F. A.; CEZAR MENEZES, R. S. C. Potencial de Aproveitamento Energético de Fontes de Biomassa no Nordeste do Brasil. Revista Brasileira de Geografia Física, v. 07, n. 02, 207-221, 2014.

LI, W.; YANG, K.; PENG, J.; ZHANG, L.; GUO, S.; XIA, H. Effects of carbonization temperatures on characteristics of porosity in coconut shell chars and activated carbons derived from carbonized coconut shell chars. Industrial Crops and Products, v. 28, p.190-198, 2008.

LEÃO, R. M. Composites from coconut fibers with polypropylene and their thermal properties. In: 1st Brazilian Conference on Composite Materials - BCCM1; 2012.

MACEDO, G. Biomassa-Etanol de 2aGeração. 2013. Disponível em: <http://www.feern.com.br/.../01%20-%20Biomassa%20-%20Etanol%202a%20G>. acessado em dezembro de 2016.

MATTOS, A. L. A.; ROSA, M. F.; CRISÓSTOMO, L. A.; BEZERRA, F. C.; CORREIA, D.; VERAS, L. G. C. Beneficiamento da casca do coco verde. Embrapa–Agroindústria Tropical, 2011.

MATTOS, A. L. A., ROSA, M. F., CRISÓSTOMO, L. A., BEZERRA, F. C., CORREIA, D., & VERAS, L. D. G. C. Beneficiamento da casca de coco verde. **Agroindustria Tropical**, 2013.

MARINHO, J. L. M.; GHEYI, H. R.; FERNANDES, P. D. et al. Cultivo do coco “Anão Verde” irrigado com águas salinas. Pesquisa Agropecuária Brasileira. Brasília, v. 41, p. 1277-1284, 2006.

MARTINS, C. R.; JESUS Jr. L. A. Evolução da produção de coco no Brasil e o comércio internacional. Documentos 164. Embrapa Tabuleiros Costeiros, Aracaju. 2011

MARTINS, C. R.; JESUS Jr. L. A. Produção e comercialização de coco no Brasil frente ao comércio Internacional. Documentos 184. Embrapa Tabuleiros Costeiros, Aracaju, 2014.

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H., Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review; *Energy & Fuels*, V. 20, P.848-889, 2006.

MOHAN, D., SARSWAT, A., Ok, Y. S., & PITTAN, C. U. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent—a critical review. **Bioresource technology**, v. 160, p. 191-202, 2014.

MOHAMMED, Jibril *et al.* Adsorption of benzene and toluene onto KOH activated coconut shell based carbon treated with NH₃. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 102, p. 245-255, 2015.

MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, *carbon*, 42, 83-94, 2004.

MORENO, J. C.; GIRALDO, L. En; MORENO, J. C. Sólidos porosos. Preparación, caracterización y aplicaciones. Bogotá: Universidad de Los Andes, 2007.

NJOKU, V. O. *et al.* Preparation of mesoporous activated carbon from coconut frond for the adsorption of carbofuran insecticide. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 110, p. 172-180, 2014.

PEDROZA, M. M. 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, 2011.

PEDROZA, M. M., VIEIRA, G. E. G., SOUSA, J. F., PICKLER, A. C., LEAL, E. R. M., MILHOMEN, C. C. Produção e tratamento de lodo de esgoto – uma revisão. *Revista Liberato*, 11, p.147-157, dez. 2010.

PEREIRA, Camila Lúcio. **Aproveitamento do resíduo do coco verde para produção de compósitos destinados à construção rural**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2012.

PROTÁSIO, T.P.; TRUGILHO, P.F.; NEVES, T.A.; VIEIRA, C.M.M. Análise de correlação canônica entre características da madeira e do carvão vegetal de *Eucalyptus*. *Scientia Forestalis*, Piracicaba, SP, v.40, n.95, p.317-326, 2012.

PUZIY, A. M; PODDUBNAYA, O. I. ; ALONSO, A. M.; Surface chemistry of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic origin. *Carbon*, v. 43, n. 14, p. 2857-2868, 2005.

REIS, A. A.; PROTÁSIO, T. P.; MELO, I. C. N. A.; TRUGILHO, P. F.; CARNEIRO, A. C. Composição da madeira e do carvão vegetal de *Eucalyptus urophylla* em diferentes locais de plantio. *Pesquisa Florestal Brasileira*, Colombo, v. 32, n. 71, p. 277-290, 2012b. DOI: 10.4336/2012.pfb.32.71.277

RODRIGUES, R. B., de AMORIN MELO, I. W., ROCHA, J. D. A. M., da SILVA, T. C., BRIDI, V. R. C., SIGNOR, A., ... & BOSCOLO, W. R.. Tempo de indução e recuperação à anestesia da benzocaína para patinga (*Piaractus mesopotamicus* x *Piaractus brachyomus*). **Revista Brasileira de Higiene e Sanidade Animal**, v. 10, n. 3, p. 364-373, 2016.

ROSA, M. F., MEDEIROS, E. S., MALMONGE, J. A., GREGORSKI, K. S., WOOD, D. F., MATTOSO, L. H. C., ... & IMAM, S. H.. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fiber: effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. *Carbohydrate Polymers*. 2010;81:83-92.

SÁNCHEZ, M. E., MENÉNDEZ, J. A., DOMÍNGUEZ, A., Pis, J. J., MARTÍNEZ, O., ALVO, L. F., & BERNARD, P. L. (2009). Effect of pyrolysis temperature on the composition of the oils obtained from sewage sludge. *biomass and bioenergy*, 33(6), 933-940.

SANTOS, K. G. 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, 2011.

SANTOS, E. S., GAMA, E. M., FRANÇA, R. S., SOUZA, A. S., & MATOS, R. P. Espectrometria de Fluorescência de Raios-X na Determinação de Espécies Químicas. **Enciclopédia Biofera**, v. 9, n. 17, p. 3413-3432, 2013.

SANTOS, Gustavo Felipe de Lima; ÁVILA, José Alberto Moutella de. **CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA BIOMASSA DA CASCA DO CAFÉ**. 2015.

SATIRO, J. R.; BARROS, P. H. S.; BRANDAO, M. C. Estudo potencial da casca de coco verde para obtenção de etanol lignocelulósico. *Anais do Congresso Norte Nordeste de Pesquisa e Inovação*, Palmas, 2012.

SHELLER, H. V.; ULVSKOV, P., Hemicelluloses. *Annual Review of Plant Biology*. V. 61, p. 263-289, 2010.

SCHENA, T. **Pirólise da fibra da casca de coco : caracterização do bio-óleo antes e após a aplicação de dois processos de melhoria**. 2015. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul.

SENHORAS, E. M. Oportunidades da Cadeia Agroindustrial do Coco Verde: do coco verde nada se perde, tudo se desfruta. *Revista Urutágua*, Maringá, n.5, 2004.

SILVA, M. B.; MOAIS, A. S, Avaliação Energética do Bagaço de cana em Diferentes níveis de umidade e graus de Compactação. XXVIII Encontro Nacional de Engenharia de Produção. Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 13 a 16 de outubro de 2008.

SILVA, Luiz Cláudio Ferreira da.Utilização de Resíduo Lignocelulósico na obtenção de Chapa de Madeira Aglomerada Homogênea e Compósito Reforçado com Fibra de Vidro-E.Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Tese de Doutorado. Natal, 2008

SILVEIRA, MONICA SILVA. **Aproveitamento das cascas de coco verde para produção de briquete em Salvador-BA.** 2008. Tese de Doutorado. Universidade Federal da Bahia. disponível em <www.cobeqic2009.feq.ufu.br>, consultado em 02 jun 2016.

SIQUEIRA, LUIZ ALBERTO SIQUEIRA. **A introdução do coqueiro no Brasil: importância histórica e agrônômica.** Embrapa Tabuleiros Costeiros, 2002.

SILVEIRA, M. A.L.; MILAGRES, A.M.F. (2009) Obtenção e Caracterização de Lignina de Madeiras, Iniciação Científica FAPESP, disponível em <www.cobeqic2009.feq.ufu.br>, consultado em 02 jun 2017.

SIQUEIRA, L. A., ARAGÃO, W.M., TUPINAMBÁ, E. A. A introdução do coqueiro no Brasil. Importância histórica e agrônômica, 24P, 2002. Embrapa Tabuleiros Costeiros. Documentos, 47. Disponível em <http://www.cpat.embrapa.br>. acessado em fevereiro de 2016.

SOUSA, SM de. **Comportamento sazonal de sete genótipos de coqueiro (Cocos nucifera L.) nas condições ecológicas de Mojú no Estado do Pará.** 2006. Tese de Doutorado. Tese de Mestrado-Universidade Federal Rural da Amazônia-Belém, PA.

SUMMERSCALES, J., DISSANAYAKE, N. P. J., VIRK, A., S., HALL, W., "A review of bast fibres and their composites. Part 1– Fibres as reinforcements",*Composites: Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 41, n. 10 (Out), pp. 1329-1335, 2010.

SUN, S. N., CAO, X. F., LI, H. Y., XU, F., & SUN, R. C. Structural characterization of residual hemicelluloses from hydrothermal pretreated Eucalyptus fiber. **International journal of biological macromolecules**, v. 69, p. 158-164, 2014.

TSAI, W. T.; LEE, M. K.; CHANG, Y. M. Fast pyrolysis of rice straw, sugarcane bagasse and coconut shell in an induction-heating reactor. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, v. 76, n. 1, p. 230-237, 2006.

TAN, Y. L., ISLAM, M. A., ASIF, M., & HAMEED, B. H.. Adsorption of carbon dioxide by sodium hydroxide-modified granular coconut shell activated carbon in a fixed bed. **Energy**, v. 77, p. 926-931, 2014.

TOLMASQUIM, Mauricio T. Energia Renovável: Hidráulica, Biomassa, Eólica, Solar, Oceânica. Empresa de pesquisa Energética– EPE. Rio de Janeiro, 2016.

DO VALE, Aline Colares; SOARES, Jorge Barbosa; CASAGRANDE, Michele Dal Toe. Aplicabilidade de Fibras de Coco em Misturas Asfálticas Tipo SMA. 2007.

BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS, 4., 2007, Campinas. **Resumos...** Campinas: ABPG, 2007. Disponível em: org.br. Acesso em: 25 maio 2016. <http://www.portalabpg.org.br>.

VIEIRA, A. P., SANTANA, S. A., BEZERRA, C. W., SILVA, H. A., CHAVES, J. A., de MELO, J. C., & AIROLDI, C. Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp. *Journal of Hazardous Materials*, v. 166, n. 2, p. 1272-1278, 2009.

VIEIRA, A. C. **Caracterização da biomassa proveniente de resíduos agrícolas.** Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Cascavel, PR, 2012. 56f.

WANDERLEY, M.; LOPES, G. M. Importância sócio - econômica da produção de coco seco no Brasil. In: CINTRA, F. L. D.; FONTES, H. R.; PASSOS, E. E. M.; FERREIRA, J. M. S. (Ed.). *Fundamentos tecnológicos para a revitalização das áreas cultivadas com coqueiro gigante no nordeste do Brasil*. Aracaju: Embrapa Tabuleiros Costeiros, 2009. 232 p. p. 37-60.

WESTERHOF, R. J., BRILMAN, D. W., VAN SWAAIJ, W. P., & KERSTEN, S. R. Effect of temperature in fluidized bed fast pyrolysis of biomass: oil quality assessment in test units. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 49, n. 3, p. 1160-1168, 2009.

YANG, Ting; LUA, Aik Chong. Characteristics of activated carbons prepared from pistachio-nut shells by physical activation. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 267, n. 2, p. 408-417, 2003.

YANG, K., PENG, J., SRINIVASAKANNAN, C., ZHANG, L., XIA, H., & DUAN, X. Preparation of high surface area activated carbon from coconut shells using microwave heating. *Bioresource technology*, v. 101, n. 15, p. 6163-6169, 2010.

ZHANG, F; JOHNSON, D.M; JOHNSON, M.A., development of simulation modelo of biomass supply chain for biofuel production. *Renewable Energy*. V.44, p. 380-391, 2012.