

## Produção de carvão ativado microporoso com vapor d'água preparado a partir de endocarpo de coco (*Cocos nucifera*)

Rayssa de Medeiros Morais<sup>1\*</sup> Gregório Mateus Santana<sup>1</sup> Roberto Carlos Costa Lelis<sup>1</sup> Juarez Benigno Paes<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rodovia BR 465, Km 07, s/n Zona Rural, Seropédica - RJ, 23890-000

<sup>2</sup> Universidade Federal do Espírito Santo, Alto Universitário, S/N Guararema, Alegre - ES, 29500-000

\* Author for correspondence: rayssaengflorestal@gmail.com

Received: May 2018 / Accepted: August 2019 / Published: September 2019

### Resumo

Este estudo teve por objetivo produzir carvão ativado (CA) a partir de endocarpo de coco (*Cocos nucifera*) e aplicá-lo para adsorção do corante azul de metileno em meio aquoso. O CA foi preparado mediante ativação física, utilizando como agente ativante o vapor d'água. Em seguida, realizadas caracterizações relativas ao rendimento gravimétrico em carvão ativado ( $RG_{CA}$ ), análise termogravimétrica, área superficial ( $S_{BET}$ ), volume e diâmetro dos poros e microscopia eletrônica de varredura. Para avaliação da capacidade adsorptiva, foram realizados estudos de cinética e isotermas de adsorção, e aplicados os modelos de isotermas de Langmuir e de Freundlich. O CA produzido apresentou  $RG_{CA}$  de 20,69%,  $S_{BET}$  igual a 488,415 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e morfologia superficial porosa. Apresentou uma capacidade máxima de adsorção ( $q_m$ ) para o corante azul de metileno igual a 203,04 mg g<sup>-1</sup>, ajustando-se melhor ao modelo de Freundlich. O CA produzido apresentou excelentes propriedades (texturais e adsorptivas), sendo eficiente para adsorção do corante azul de metileno.

**Palavras-chave:** Adsorventes de baixo custo; aplicação ambiental; ativação física.

### Abstract

This study had as an objective to produce activated carbon (AC) from coconut shell (*Cocos nucifera*) and apply this activated carbon to adsorption of methylene blue dye in aqueous medium. AC was prepared by physical activation, using water steam as the activating agent. Then, we realized characterizations related to the gravimetric yield in activated carbon ( $GY_{AC}$ ), thermogravimetric analysis, surface area ( $S_{BET}$ ), pore volume and diameter and scanning electron microscopy. The adsorption capacity was evaluated from kinetic studies and adsorption isotherms and Langmuir and Freundlich isotherm models were applied. The AC produced had 20.69%  $GY_{AC}$ ,  $S_{BET}$  equal to 488.415 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> and porous surface morphology. The AC presented a maximum adsorption capacity ( $q_m$ ) for the methylene blue dye equal to 203.04 mg g<sup>-1</sup>, adjusting better to the Freundlich model. The AC had excellent properties (textural and adsorptive), being efficient for adsorption of methylene blue dye.

**Keywords:** Low-cost adsorbents; environmental applications; physical activation.

### Introdução

O fornecimento de água potável é uma das questões mais preocupantes em todo o mundo por causa do contínuo desenvolvimento econômico e do aumento constante da população mundial. Neste sentido, as fontes de água potável estão diminuindo todos os dias, devido à contaminação por vários poluentes, incluindo produtos químicos orgânicos, a exemplo dos produtos farmacêuticos, pesticidas, corantes e compostos fenólicos, todos poluentes nocivos que devem ser removidos dos corpos d'água (Hasan e Jhung 2015).

A técnica de adsorção por carvão ativado é empregada para remover esses poluentes que são lançados nos corpos d'água, e dessa forma, cada vez mais os pesquisadores têm-se concentrado no desenvolvimento de materiais obtidos a partir de precursores de baixo custo e renováveis em substituição aos materiais minerais (Wong et al. 2018).

Os métodos de ativação e a natureza do material precursor influenciam na formação dos grupos funcionais superficiais e na estrutura porosa do carvão ativado. Deste modo, o foco das pesquisas têm sido desenvolver ou modificar as técnicas de ativação existentes usando precursores apropriados para poluentes específicos (Bhatnagar et al. 2013).

No beneficiamento do coco seco, após extrair o produto principal, que é a polpa ou endosperma, resta uma quantidade significativa de resíduo. O mesocarpo fibroso possui fibras longas usadas na fabricação de mantas, tapetes, fibra para colchões, sendo o pó gerado no processamento usado também como substrato agrícola. O endocarpo, parte mais rígida e escura, é um combustível lenhoso com alto poder calorífico, além de ser um excelente precursor para produção de carvão ativado (Fontenele 2005; Manguera 2014).

Diante do contexto, este estudo teve por objetivo produzir e avaliar a qualidade do carvão ativado obtido a partir de endocarpo de coco (*Cocos nucifera*) e aplicá-lo para adsorção do corante azul de metileno presente em meio aquoso.

### Material e Métodos

#### Produção do carvão ativado

O endocarpo de coco foi obtido do comércio local da cidade de João Pessoa, Paraíba. As amostras foram secas ao ar, trituradas em moinho de martelo e classificadas em peneiras vibratórias. Antes de serem trituradas houve remoção dos resquícios da amêndoa e das fibras que envolvem a parte externa do endocarpo. As frações utilizadas na produção do CA foram as que passaram na peneira de 8 mesh e ficaram retida na peneira de 30 mesh.

Para produção do CA foi empregado o processo de ativação física direta, ou seja, o material precursor foi colocado "in natura" no forno de ativação, eliminando a etapa de carbonização, comumente empregada, sendo ainda usado como agente ativante o vapor d'água, em uma planta de forno semi-industrial, com um forno rotativo da CHINO, marca Takabayashi Rica, modelo RS-S, Japão. Para o processo de ativação utilizou-se 100 g de material precursor que foram inseridas em um reator tubular de leito fixo, com dimensões de 93 mm de diâmetro e 900 mm de comprimento. Ao forno estão acoplados uma caldeira elétrica para o fornecimento do vapor d'água e um recipiente "dewar" para nitrogênio (N<sub>2</sub>).

Foi empregada uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, que saiu de 25 °C para 800 °C, sob atmosfera inerte de N<sub>2</sub> (fluxo de 80 mL min<sup>-1</sup>) e tempo de residência na temperatura final de 30 minutos. Na temperatura final, foi introduzido o vapor d'água com fluxo controlado de 100 mL min<sup>-1</sup>. O CA obtido a partir de endocarpo de coco foi denominado CAC.

### Rendimento gravimétrico em Carvão ativado (RG<sub>CA</sub>)

O rendimento gravimétrico em CA (RG<sub>CA</sub>) foi calculado de acordo com a Equação 1:

$$RG_{CA} (\%) = \frac{m_f}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

onde:  $m_f$  = massa seca final do CA (g);  $m_0$  = massa seca inicial do material precursor (g).

### Análise termogravimétrica, área superficial e a porosidade

Para análise termogravimétrica utilizou-se uma balança termogravimétrica Q50 da marca TA Instruments, com um fluxo de 50 mL min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub>, massa da amostra de 10 mg que foi colocada em um cadinho de platina, usando uma taxa de 10 °C min<sup>-1</sup> até a temperatura final de 900 °C.

A área superficial, volume e diâmetro dos poros foram determinadas através da análise BET (Brunauer, Emmett e Teller), que utiliza a técnica de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>, a 77 K, empregando um Microporosímetro, modelo ASAP 2020, marca Micromeritics, conectado a um microcomputador. As amostras de CAC (0,25 g) foram antes desgasificadas a vácuo a 300 °C, para eliminar a umidade e outros possíveis gases presentes (Skaar 1988).

### Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia superficial foi obtida através de análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), realizada em um aparelho FEI Quanta 450, ao empregar tensão de 20 kv. As amostras foram montadas sobre plataforma de alumínio, com o uso de fita de carbono dupla com uma fina camada de ouro, depositada por um metalizador Emitech k550X.

### Cinética de adsorção

Estudos de cinética de adsorção foram realizados em temperatura ambiente, sendo utilizados 10 mg de CA e 10 mL de solução com o corante na concentração de 50 mg L<sup>-1</sup>. Em intervalos predeterminados de 1, 2, 3, 6, 12 e 24 horas, alíquota da solução foram retiradas e suas concentrações determinadas. Para a determinação da concentração de equilíbrio foi utilizado um espectrofotômetro, modelo UV-mini 1240, da SHIMADZU, com o comprimento de onda ( $\lambda$ ) de 665 nm característico para o azul de metileno.

### Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção foram obtidas ao serem empregadas 10 mg de adsorvente e 10 mL da solução com diferentes concentrações do corante azul de metileno, que foram inseridas em recipientes plásticos de 20 mL e mantidos sob agitação de 100 rpm em uma incubadora Shaker (modelo SL 221, da SOLAB) por 24 horas, à temperatura ambiente.

Foram preparadas curvas de calibração com soluções de concentrações de 25, 50, 100, 250, 500 e 1000 mg L<sup>-1</sup> para o corante azul de metileno. A quantidade de adsorvato adsorvido,  $q_{eq}$ , por grama de adsorvente, foi calculada de acordo com a Equação (2).

$$q_{eq} = \frac{(C_0 - C_{eq}) \times V}{m} \quad (2)$$

onde:  $C_0$ : concentração inicial do corante azul de metileno (mg L<sup>-1</sup>);  $C_{eq}$ : concentração do corante azul de metileno após atingir o equilíbrio de adsorção (mg L<sup>-1</sup>);  $V$ : volume de adsorvato (L);  $m$ : massa de adsorvente (g).

### Modelos utilizados para os ajustes das isotermas obtidas

As isotermas de adsorção foram ajustadas de acordo com os modelos de Langmuir e Freundlich, descritos na Tabela 1, onde  $q_{eq}$  é a quantidade de adsorvato adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g<sup>-1</sup>);  $C_{eq}$  é a concentração do

adsorvato após atingido o equilíbrio (mg L<sup>-1</sup>);  $q_m$  é a capacidade máxima de adsorção (mg g<sup>-1</sup>);  $K_L$  a constante de Langmuir (L mg<sup>-1</sup>); e  $K_F$  o coeficiente de sorção [(mg L<sup>-1</sup>)(L mg<sup>-1</sup>)<sup>1/n</sup>] e 1/n a medida da intensidade de sorção.

Tabela 1. Princípios dos modelos de Langmuir e Freundlich.

Modelo	Equação	Equação Linearizada
Langmuir	$q_{eq} = \frac{q_m K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}}$	$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{K_L} C_{eq}$
Freundlich	$q_{eq} = K_F C_{eq}^{1/n}$	$\log q_{eq} = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_{eq}$

## Resultados e discussão

### Rendimento gravimétrico em carvão ativado

O CAC apresentou RG<sub>CA</sub> de 20,69%, sendo estável termicamente, que pode estar associada à composição química do precursor, principalmente em relação ao teor de lignina, pois, em geral, materiais com grande quantidade deste componente, apresentam uma melhor estabilidade térmica e consequentemente maiores rendimentos (Reed e Williams 2004). Na literatura, o teor de lignina para o endocarpo de coco é cerca de 33% (Arena et al. 2016).

### Análise termogravimétrica

Nas Figuras de 1 e 2 são apresentados os termogramas de decomposição térmica do precursor e do CAC. As curvas de TG e DTG para o CAC foram obtidas afim de monitorar a estabilidade térmica do material após a ativação, e também avaliar em que temperatura proceder a regeneração do CAC após a sua saturação. A degradação ocorre em temperaturas inferiores a 100 °C, sendo essa primeira perda de massa atribuída a perda de umidade dos materiais. Após esse primeiro evento, o CAC manteve-se relativamente estável até uma temperatura em torno de 700 °C, quando começa a perder massa, visto que a ativação foi realizada na temperatura de 800 °C. Dessa forma, o CAC apresentou uma boa estabilidade térmica, podendo ser regenerado até temperaturas próximas a temperatura de ativação, sem que haja grandes perdas em massa do material a ser regenerado.

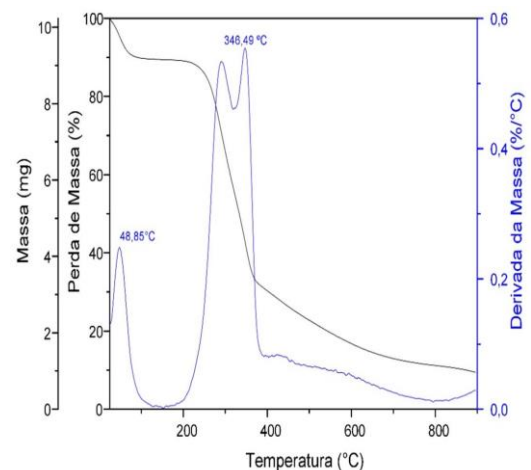


Figura 1. Curvas de TG e DTG para o endocarpo do coco.

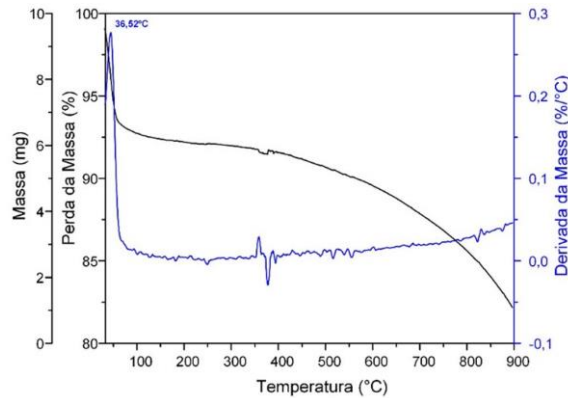


Figura 2. Curvas de TG e DTG para o carvão ativado de endocarpo do coco.

### Área superficial e a porosidade

A forma das isotermas podem fornecer informações qualitativas preliminares sobre o mecanismo de adsorção e da estrutura porosa do CAC (Brum et al. 2008). Na Figura 3, observa-se que a isoterma do CAC apresenta elevada adsorção de  $N_2$  a baixas pressões relativas ( $P/P_0 < 1$ ), o que indica a natureza microporosa do material (Couto et al. 2012).

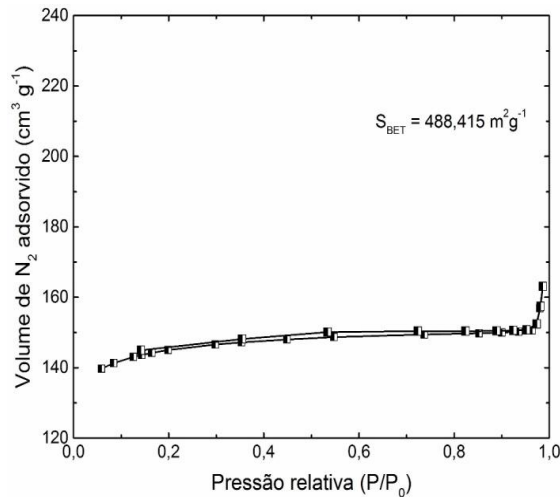


Figura 3. Isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$ , a 77 K, para o CAC.

Em resumo, por análise de adsorção/dessorção de  $N_2$ , os valores obtidos relativos às propriedades texturais do CAC obtido são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Propriedades texturais obtidas por análise BET.

Análise BET	CAC
Área superficial BET ( $S_{BET}$ )	488,415 $m^2 g^{-1}$
Área superficial de microporos ( $S_M$ )	417,398 $m^2 g^{-1}$
Área superficial externa ( $S_{ext.}$ )	71,017 $m^2 g^{-1}$
Volume total de poros ( $V_P$ )	0,244 $cm^3 g^{-1}$
Volume de microporos ( $V_M$ )	0,193 $cm^3 g^{-1}$
Volume de mesoporos ( $V_{MS}$ )	0,038 $cm^3 g^{-1}$
Diâmetro médio dos mesmos (D)	19,948 Å

Observa-se que o material produzido é predominantemente microporoso, haja vista que 85,5% da área superficial  $S_{BET}$  é constituída de microporos, confirmando a análise preliminar demonstrada na Figura 3. Logo, a ativação física, empregando vapor d'água, nas

condições realizadas, para o precursor analisado, propiciou um incremento da porosidade e área superficial, a qual foi semelhante, por vezes superior a materiais ativados a partir de outros materiais da literatura (Tabela 3).

Tabela 3. Área superficial  $S_{BET}$  por diferentes materiais precursores

Material precursor	Tipo de ativação	Temp. e tempo de ativação	$S_{BET}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	Autores
Endocarpo de coco	Física com vapor d'água	800°C/0,5h	488,415	Este trabalho
Casca de nozes	Química com $ZnCl_2$	600°C/2h	427,00	Costa et al. (2015)
Sabugo de milho	Química com $ZnCl_2$	500°C/3h	501,00	Sales et al. (2015)
Resíduos de <i>Apuleia leiocarpa</i>	Física com $CO_2$	850°C/1h	564,90	Nobre et al. (2015)
Casca de Nozes	Química com $ZnCl_2$	600°C/2h	542,00	Costa et al. (2015)
Pecíolo de Palmeira	Física com $CO_2$	850°C/0,5h	546,00	Rezma et al. (2017)
Candeia	Física com $CO_2$	900°C/1h	364,00	Borges et al. (2016)

### Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 4 apresenta uma micrografia do CAC produzido, sendo possível verificar a estrutura porosa do material, composto por poros de tamanhos e formas uniformes (Figura 4a), distribuídos de maneira espaçada pela superfície do material (Figura 4b).

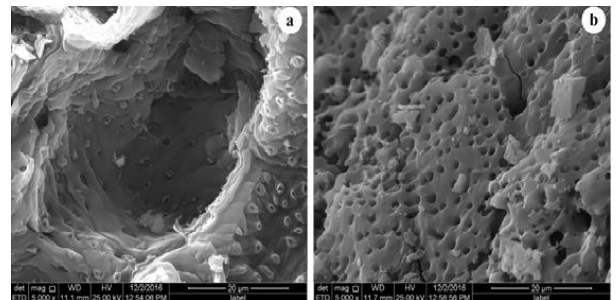


Figura 4. Morfologia superficial do CAC, usando tensão de 25 kv.

### Cinética de adsorção do azul de metileno sobre o CAC

Observa-se uma rápida diminuição na concentração do corante azul de metileno durante as primeiras horas de reação (Figura 5). Em 6 horas, mais de 50% do corante já havia sido adsorvido e com 24 horas de reação já estava próximo basicamente ao equilíbrio de adsorção, sendo praticamente todos os sítios ativos dos CAC já preenchidos pelo corante.

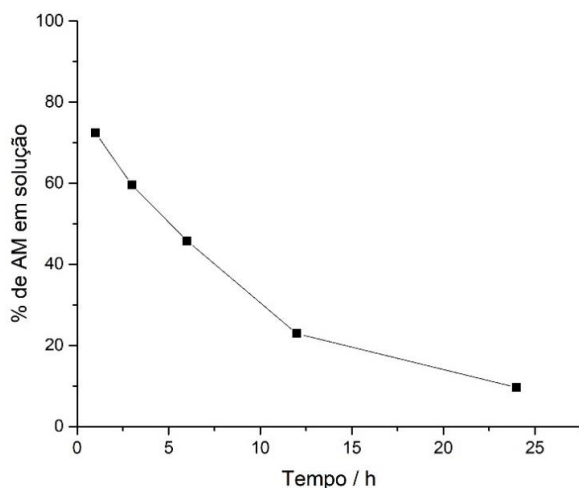


Figura 5. Cinética de adsorção para o azul de metileno para o tempo de contato adsorvato/adsorvente (10 mg de CA; 10 mL de solução 50 mg L<sup>-1</sup>; 25 °C).

### Isoterma de Adsorção

Os parâmetros obtidos para adsorção do azul de metileno utilizando soluções com diferentes concentrações do corante analisado foi apresentada na Tabela 4, sendo os valores ajustados de acordo com os modelos de isoterma de Langmuir e de Freundlich.

Tabela 4. Parâmetros de Langmuir obtidos para adsorção de azul de metileno.

Adsorvente	Parâmetros de Langmuir			Parâmetros de Freundlich		
	q <sub>m</sub>	K <sub>F</sub>	1/n	R <sup>2</sup>	k <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>
CAC	203,04	45,11	0,24	0,928	0,060	0,909

q<sub>m</sub> = quantidade máxima de adsorção (mg g<sup>-1</sup>); K<sub>L</sub> = constante de Langmuir (L mg<sup>-1</sup>); K<sub>F</sub> = constante de Freundlich (mg g<sup>-1</sup>)(L g<sup>-1</sup>)<sup>1/n</sup>; 1/n = parâmetro de Freundlich; e R<sup>2</sup> = coeficiente de correlação.

O CAC apresentou capacidade máxima (q<sub>m</sub>) de adsorção para o AM de 203,04 mg g<sup>-1</sup> e melhor ajuste ao modelo de Freundlich (R<sup>2</sup> = 0,928). Os valores obtidos foram comparados com os resultados encontrados para CAs preparados a partir de diferentes precursores da literatura, conforme Tabela 5. Os resultados permitem inferir que o CAC obteve elevada capacidade de adsorção para o azul de metileno, o que o torna promissor para o processo de tratamento de corpos d'água contaminados por esse corante.

Tabela 5. Capacidade máxima de adsorção (q<sub>m</sub>) de azul de metileno por vários adsorventes.

Material precursor	q <sub>m</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	Referência
Endocarpo de coco	203,04	Este trabalho
<i>Eucalyptus sp.</i>	176,46	Couto et al. (2012)
sabugo de milho	124,00	Sales et al. (2015)
Candeia	324,50	Borges et al. (2015)
<i>Pongamia pinnata</i>	154,8	Islam et al. (2017)

### Conclusões

O precursor estudado, endocarpo de coco, produziu um carvão ativado de excelente qualidade, que pode ser utilizado como adsorvente de corantes em meio aquoso, tendo o mesmo apresentando S<sub>BET</sub> = 488,415 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e q<sub>m</sub> =

203,04 mg g<sup>-1</sup>, além de rápida velocidade de adsorção do corante, ajustando-se melhor ao modelo de Freundlich.

### Referências

- Arena N, Lee J, Clift R (2016) Life Cycle Assessment of activated carbon production from coconut shells. *Journal of Cleaner Production*, 125: 68-77. doi: 10.1016/j.jclepro.2016.03.073.
- Bhatnagar A, Hogland W, Marques M, Sillanpää M (2013) An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. *Chemical Engineering Journal*, 219: 499-511. doi: 10.1016/j.cej.2012.12.038.
- Borges WMS, Arantes ACC, Bianchi ML, Resende EC, Boari PV, Guerreiro MC, Perígolo DM (2015) Carvão Ativado de Resíduo de Madeira de Candeia: Produção, Caracterização e Avaliação do Potencial Adsorvente. *Revista Virtual de Química*, 7(6): 1952-1967. doi: 10.5935/1984-6835.20150115.
- Borges WMS, Arantes ACC, Castro GMM, Bianchi ML, Nobre JRC, Resende EC, Castro JP, Guerreiro MC (2016) Produção, caracterização e avaliação da capacidade adsorvente de carvões ativado em forma de briquete. *Revista Matéria*, 21(4): 930 – 942. doi: 10.1590/S1517-707620160004.0086.
- Brum SS, Bianchi ML, Silva VD, Gonçalves M, Guerreiro MC, Oliveira LCA (2008) Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café. *Química Nova*, 31(5): 1048-1052.
- Costa PD, Furmanski LM, Domingui L (2015) Produção, Caracterização e Aplicação de Carvão Ativado de Casca de Nozes para Adsorção de Azul de Metileno. *Revista Virtual de Química*, 7(4): 1272-1285. doi: 10.5935/1984-6835.20150070.
- Couto GM, Dessimoni ALDA, Bianchi ML, Perígolo DM, Trugilho PF (2012) Use of sawdust *Eucalyptus sp.* in the preparation of activated carbons. *Ciência e Agrotecnologia*, 36(1): 69-77, doi: 10.1590/S1413-70542012000100009.
- Fontenele RES (2005) Cultura do coco no Brasil: caracterização do mercado atual e perspectivas futuras. In: *Congresso da Sober*, Ribeirão Preto, Brasil.
- Hasan Z, Jung SH (2015) Removal of hazardous organics from water using metal-organic frameworks (MOFs): plausible mechanisms for selective adsorptions. *Journal of hazardous materials*, 283: 329-339. doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.09.046.
- Islam MA, Sabar S, Benhouria A, Khanday WA, Asif M, Hameed BH (2017) Nanoporous activated carbon prepared from karanj (*Pongamia pinnata*) fruit hulls for methylene blue adsorption. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 74: 96-04. doi: 10.1016/j.je.2020.01.016.
- Manguera ESV (2014) *Produção de carvão ativado a partir de endocarpo de coco da baía (Cocos nucifera) aplicado ao processo de adsorção do herbicida metribuzin*. Dissertação, Universidade Federal da Paraíba. 103p.

- Nobre JCR, Paz Castro J, Bianchi ML, Silva Borges WM, Trugilho PF, Cabral Moulin J, Napoli A (2015) Produção de carvão ativado de resíduo madeireiro da região Amazônica. *Scientia Forestalis*, 43(108): 895-906. doi: 10.18671/scifor.v43n108.14.
- Reed AR, Williams PT (2004) Thermal processing of biomass natural fibre wastes by pyrolysis. *International Journal of Energy Research*, 28(2): 131-145. doi: 10.1002/er.956.
- Rezma S, Birot M, Hafiane A, Deleuze H (2017) Physically activated microporous carbon from a new biomass source: Date palm petioles. *Comptes Rendus Chimie*, 20(9-10): 881-887. doi: 10.1016/j.crci.2017.05.003.
- Sales PF, Bertoli AC, Pinto FM, Magriotis ZM (2015) Produção, Caracterização e Aplicação do Carvão Ativado Obtido a partir do Sábago de Milho: A Busca pelo Reaproveitamento de um Resíduo Agroindustrial. *Revista Virtual de Química*, 7(4): 1174-1188. doi: 10.5935/1984-6835.20150066.
- Skaar C (1988). *Wood-water relations*. New York: Springer (Springer Series in Wood Science).
- Wong S, Ngadi N, Inuwa IM, Hassan O (2018) Recent advances in applications of activated carbon from biowaste for wastewater treatment: A short review. *Journal of Cleaner Production*, 175: 361-375. doi: 10.1016/j.jclepro.2017.12.059.