

Artigo

Carvão Ativado de Resíduo de Madeira de Candeia: Produção, Caracterização e Avaliação do Potencial Adsorptivo**Borges, W. M. S.;*** **Arantes, A. C. C.;** **Bianchi, M. L.;** **de Resende, E. C.;** **Guerreiro, M. C.;** **Perígolo, D. M.;** **Boari, P. V.***Rev. Virtual Quim.*, 2015, 7 (6), 1952-1967. Data de publicação na Web: 10 de novembro de 2015<http://www.uff.br/rvq>**Activated Carbon from Candeia Wood Wastes: Production, Characterization and Evaluation of the Adsorptive Potential**

Abstract: Large amount of waste of Candeia (*Eremanthus erythropappus* (DC.) Macleish) are generated by the extraction of essential oil (mainly α -bisabolol) from wood. Since these waste has a limited use, without noble application by the industry, we decided to produce activated carbons (ACs) from these. The wood waste were carbonized at 550 °C, then were activated using CO₂ (g) under different temperatures and activation times. Activated carbons produced showed a BET area estimated between 303-1036 m² g⁻¹. The surface chemistry of the activated carbons were determined by Boehm titration, which indicated an increase of the number of the alkaline sites, if compared to carbonized material. Experimental data showed that the properties of the activated carbons depend on the variation of temperature and time activation. The adsorption tests of methylene blue and phenol were performed and adsorptions of 424 mg g⁻¹ and 392 mg g⁻¹ were respectively found.

Keywords: Physical activation; adsorption; wood wastes; Candeia.

Resumo

Grandes quantidades de resíduo de candeia (*Eremanthus erythropappus* (DC.) Macleish), são gerados pela extração de óleo essencial (especialmente o α -bisabolol) a partir da madeira. Considerando que este resíduo apresenta usos limitados, sem aplicações nobres pela indústria, decidimos aplica-lo na produção de carvões ativados. Os resíduos foram carbonizados a 550 °C e, em seguida, o material foi ativado com CO_{2(g)}, utilizando diferentes temperaturas e tempos de ativação. Os carvões ativados obtiveram área superficial (BET) estimada com valores entre 303 e 1036 m² g⁻¹. As características químicas da superfície dos carvões ativados foram determinadas pelo método de titulação de Boehm havendo um aumento da quantidade de sítios básicos dos carvões ativados em relação ao material carbonizado. Os dados experimentais demonstram que as propriedades dos carvões ativados dependem da temperatura e do tempo de ativação. Testes de adsorção para o Azul de Metileno e para o Fenol foram realizados sendo encontrado valores de adsorção de 424,0 mg g⁻¹ e 392 mg g⁻¹ respectivamente.

Palavras-chave: Ativação física; adsorção; resíduo de madeira; Candeia.

* Universidade Federal de Lavras, Departamento de Química, CP 3037, CEP 37200-000, Lavras-MG, Brasil.

✉ will_msb@hotmail.com

DOI: [10.5935/1984-6835.20150115](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20150115)

Carvão Ativado de Resíduo de Madeira de Candeia: Produção, Caracterização e Avaliação do Potencial Adsorptivo

Willian Miguel S. Borges,* Ana Carolina C. Arantes, Maria Lucia Bianchi, Eliane Cristina de Resende, Mário César Guerreiro, Deise M. Perígolo, Paula V. Boari

Universidade Federal de Lavras, Departamento de Química, CP 3037, CEP 37200-000, Lavras-MG, Brasil.

* will_msb@hotmail.com

Recebido em 12 de setembro de 2014. Aceito para publicação em 7 de novembro de 2015

1. Introdução

2. Métodos

- 2.1. Materiais
- 2.2. Processo de Carbonização e Ativação
- 2.3. Caracterização dos materiais
- 2.4. Cálculos da área BET estimada
- 2.5. Índice de iodo e cálculo da área superficial com azul de metileno S_{AM}
- 2.6. Testes de adsorção

3. Resultados e Discussão

- 3.1. Rendimento
- 3.2. Análise elementar CHN-O
- 3.3. Análise da superfície e grupos funcionais
- 3.4. Análise da área superficial
- 3.5. Testes de adsorção

4. Conclusão

1. Introdução

A Candeia (*Eremanthus erythropappus* (DC.) Macleish), uma espécie de planta que ocorre na América do Sul (principalmente no Brasil, Argentina e Paraguai), é utilizada na produção de óleo essencial, cujo principal componente é o α -bisabolol, largamente

aplicado na indústria farmacêutica e de cosméticos. Para obtenção do óleo essencial a madeira é picada ou moída e, em seguida, submetida a um processo de extração por arraste à vapor. Tal processo leva a geração de um grande volume de resíduo madeireiro, já que o rendimento em óleo é de aproximadamente 1%.¹ Uma solução para o aproveitamento desse resíduo de madeira seria sua utilização como matéria-prima na

produção de carvões ativados.² O Brasil não é auto-suficiente na produção de carvões ativados e importa grande quantidade do produto,³ que é largamente utilizado nas indústrias alimentícia, farmacêutica, de cosméticos e têxteis, na recuperação de solventes, no tratamento de água potável, além de constituírem adsorventes eficazes na remoção de contaminantes de efluentes industriais.^{4,5}

A utilização de diferentes tipos de resíduos lignocelulósicos na preparação de carvões ativados é bastante estudada. Alguns materiais como sabugo de milho,⁶ fibras de piaçava,⁷ resíduos de eucalipto,⁸ casca de coco,⁹ casca de romã,¹⁰ resíduo sólido da indústria de azeite de oliva,¹¹ dentre outros já foram testados e alguns forneceram materiais com ótimas propriedades.

Usualmente, no preparo de carvões ativados dois diferentes processos de ativação podem ser utilizados, o químico e o físico. A ativação física é baseada na gaseificação parcial do carvão com vapor de água, dióxido de carbono e/ou ar, ou uma combinação destes em temperaturas entre 700 e 1.000 °C. O processo químico é realizado por impregnação do precursor com uma substância química (H₂SO₄, H₃PO₄, ZnCl₂, hidróxidos de metais alcalinos, dentre outros) seguido de um tratamento térmico a temperaturas moderadas (400-600 °C) obtendo, na maioria dos casos, grande área superficial. Entretanto, o processo químico de ativação gera resíduo e, portanto, tem maior impacto ambiental e é mais oneroso. No processo físico, as temperaturas utilizadas são maiores, porém, ocorre menor geração de resíduos.^{12,13}

Os processos de ativação, assim como a matéria-prima utilizada na preparação do carvão, definem as características e as propriedades do material produzido.¹⁴ Após o estudo dessas características e propriedades, é possível estabelecer a aplicação mais adequada para o carvão ativado. Dessa maneira, as buscas por matérias-primas mais baratas e eficientes, além de estudos relacionados às propriedades do carvão ativado produzido a partir dessas fontes

alternativas, são de grande importância.

Além do fato de ser constituído de um material lignocelulósico (madeira), o resíduo do processo de obtenção do óleo de Candeia é um material já picado, limpo e pronto para ser utilizado (devido ao processo de extração do óleo). Assim, este trabalho foi realizado com o objetivo de preparar e avaliar carvões ativados produzidos a partir de resíduos da madeira de Candeia, bem como testá-los na adsorção de algumas moléculas orgânicas.

2. Métodos

2.1. Materiais

Os resíduos da Candeia (*Eremanthus erythropappus* (DC.) MacLeish) utilizados nesse trabalho foram cedidos pela empresa Atina- Ativos Naturais – Ltda. (Pouso Alegre, MG). O material foi analisado quanto aos teores de extrativos totais (NBR 14853), lignina Klason,¹⁵ e holocelulose.¹⁶ Na preparação dos carvões ativados utilizou-se material peneirado com granulometria entre 0,25 e 0,42 mm.

2.2. Processo de carbonização e ativação

Os resíduos foram carbonizados em forno tipo mufla com taxa de aquecimento de 100 °C h⁻¹, até a temperatura máxima de 550 °C, permanecendo por 60 minutos nesta temperatura. O resfriamento ocorreu de forma natural. O material carbonizado foi ativado em forno tubular elétrico, utilizando CO_{2(g)} como agente de ativação, com fluxo de 100 mL min⁻¹. No processo de ativação, aproximadamente 3,5 g do material foram divididos em três barquetas de porcelana que foram inseridas em tubo de molita 710 de 46,5 mm de diâmetro externo, 3,5 mm de espessura e 80 cm de comprimento. O tubo com as barquetas foi inserido no forno e suas extremidades foram fechadas com rolhas de

borracha furadas para permitir o fluxo de $\text{CO}_{2(g)}$ no interior do recipiente.

O material carbonizado foi ativado por 1 e 3 horas nas temperaturas de 700, 800 e 900 °C e taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} para

todas as ativações. Ao final do processo, o forno foi desligado e o fluxo de $\text{CO}_{2(g)}$ mantido até a temperatura de 200 °C. Os materiais produzidos foram denominados de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1. Condições de ativação^a e denominação dos materiais obtidos

	Temperatura de ativação (°C)	Tempo de ativação (h)	Denominação dos materiais
Material Carbonizado (100 °C h^{-1} , 550 °C, 60 min)	700	1	CA700-1
		3	CA700-3
	800	1	CA800-1
		3	CA800-3
	900	1	CA900-1
		3	CA900-3

^a As ativações foram conduzidas com do fluxo de $\text{CO}_{2(g)}$ em 100 mL min^{-1} e taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} .

2.3. Caracterização dos materiais

A quantificação dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) foi realizada por meio de um analisador Elemental *vario EL cube*. O teor de oxigênio foi determinado por diferença. As cinzas foram obtidas por análise imediata.

O método de Boehm foi utilizado na determinação dos grupos químicos presentes

na superfície dos carvões.¹⁷ Os dados obtidos das titulações de Boehm foram utilizados nos cálculos do número de sítios de caráter ácido e básico.^{18,19}

Foi calculada a redução em massa das amostras a partir do material carbonizado (grau de *burn-off*) e o rendimento em massa do material carbonizado e ativado, nas diferentes temperaturas e tempos, conforme as Equações 1 e 2.

$$\text{Cálculo do burn - off BO} = \frac{M_{\text{Inicial}} - M_{\text{Final}}}{M_{\text{Inicial}}} \times 100 \quad \text{Equação (1)}$$

$$\text{Rendimento \%} = \frac{M_{\text{Final}}}{M_{\text{Inicial}}} \times 100 \quad \text{Equação (2)}$$

Onde para o cálculo de *burn-off*, M_{inicial} é a massa inicial do material já carbonizado pronto para a ativação e M_{final} é a massa obtida após a ativação.

2.4. Cálculos da área BET estimada

A área BET descrever a adsorção física de moléculas de gás sobre uma superfície sólida,

e pode servir como base para a técnica de análise de medição de área superficial específica de um material.²⁰

Existem alguns métodos para a determinação da área superficial do carvão ativado. Um dos mais utilizados é o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET),²¹ porém, este é oneroso e demorado. Neste trabalho foi utilizado o programa “*Structural Characterization of Activated Carbon*”,^{22,23} que permite estimar de forma rápida e com menor custo a área de materiais adsorventes, uma vez que esta é uma característica bastante relevante para estes materiais.

Segundo Nunes e Guerreiro,^{22,23} a área da superfície, o volume de microporos e o volume total de poros de carvões ativados podem ser estimados baseando-se nos valores do “número de iodo” e “adsorção de azul de metileno” desses materiais. Assim, para a estimativa da área da superfície, do

volume de microporos e do volume total de poros dos carvões ativados produzidos, foi utilizado o método descrito pelos autores. Os resultados das análises de “número de iodo” e “adsorção de azul de metileno” foram tratados por meio de regressão múltipla.²² Foi utilizado o software “*Structural Characterization of activated Carbon*”,²³ para calcular a área de superfície, o volume de microporos e o volume de poros total, utilizando os modelos desenvolvidos.

2.5. Índice de iodo e cálculo da área superficial com azul de metileno S_{AM}

O índice de iodo foi obtido segundo o Standard Test Method (D 4607-94).²⁴ A área do carvão ativado foi obtida por meio da área superficial do azul de metileno (AM) segundo a Equação 3.

$$S_{AM} = 1000 \times S^{\circ}_{AM} \times q_m \quad \text{Equação (3)}$$

em que S_{AM} ($m^2 g^{-1}$) é a área do carvão ativado acessível ao azul de metileno, S°_{AM} é a área superficial do AM ($1,93 m^2 mg^{-1}$) e q_m ($mg g^{-1}$) é a capacidade máxima de adsorção de AM no carvão ativado.²⁵

2.6. Testes de adsorção

Foram utilizados 10 mg dos carvões ativados e 10 mL de solução de azul de metileno ou fenol, em diferentes concentrações (25, 50, 100, 250, 500 e 1000 $mg L^{-1}$). Os experimentos foram realizados à temperatura ambiente (25 °C). O pH foi mantido no pH normal da solução

(aproximadamente 6) e os frascos foram mantidos sob agitação por 24 horas. Em seguida, o material foi centrifugado e a concentração remanescente monitorada por espectroscopia de UV-Visível, nos comprimentos de onda de 665 nm para o azul de metileno e 270 nm para o fenol.

Os dados das isotermas de equilíbrio foram ajustados de forma não linear segundo os modelos de Langmuir e Freundlich, Equações 4 e 5, respectivamente. De acordo com as equações q_m ($mg g^{-1}$) é a quantidade máxima adsorvida; K_L é a constante de Langmuir; K_F e n são os coeficientes de Freundlich, o coeficiente de correlação dos dados (R^2) também foi obtido.

$$q_{eq} = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Equação (4)}$$

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Equação (5)}$$

3. Resultados e Discussão

Os principais constituintes dos resíduos de Candeia utilizado na preparação dos carvões ativados estão descritos na Tabela 2.

O baixo teor de cinzas e o considerável teor de lignina são características bastante

desejáveis, que fazem do resíduo de Candeia um material promissor na obtenção de carvão ativado. A lignina é a principal responsável pela massa de carbono fixo obtida após a carbonização. Já as cinzas (compostos inorgânicos) não sofrem carbonização e desfavorecem os processos de adsorção.^{26,27}

Tabela 2. Principais constituintes do resíduo de Candeia

Constituinte	(%)
Cinzas	1,1
Extrativos	12,1
Lignina insolúvel	32,0
Holocelulose	57,3

3.1. Rendimento

Como se observa na Tabela 3, com o aumento da temperatura e tempo de

ativação ocorreu à diminuição do rendimento em carvão.

O CA900-3 sofreu total oxidação durante o processo de ativação, sobrando, ao final, somente cinzas.

Tabela 3. Rendimento dos carvões ativados

Carvões ativados	Rendimento a partir do material carbonizado (%)	Rendimento a partir da Candeia (%)
CA700-1	99,33	30,08
CA700-3	82,66	26,36
CA800-1	79,42	25,32
CA800-3	43,20	13,77
CA900-1	37,29	11,89
CA900-3	---	---

3.2. Análise elementar CHN-O

O teor de cinzas e o conteúdo de C, H, N e O do precursor e dos carvões ativados

preparados são apresentados na Tabela 4. O teor de C maior que 40% (50,43%) indica que o resíduo utilizado é um bom material para a produção de carvão ativado.²⁸

Tabela 4. Composição elementar dos materiais

Amostras	C (%)	H (%)	O ^b (%)	N (%)	C/H	Cinza (%)
Candeia	50,43	5,83	40,49	1,92	8,65	1,33
Carbonizado ^a	79,96	2,44	11,16	1,75	32,77	4,69
CA700-1	81,25	1,75	11,67	1,72	46,42	3,61
CA700-3	86,85	1,36	5,17	1,81	63,67	4,81
CA800-1	86,10	1,41	4,93	1,76	61,06	5,80
CA800-3	82,37	1,14	4,71	2,12	72,25	9,66
CA900-1	84,97	0,89	1,58	1,94	95,25	10,61

^a Carbonização realizada a 550°C por 60 min. ^b Obtido por diferença

Quando o resíduo é submetido a temperaturas altas de pirólise, há um aumento na porcentagem de carbono e, conseqüentemente, uma diminuição da quantidade de oxigênio no material. Isso porque, durante esses processos, ocorre a liberação de compostos oxigenados e hidrocarbonetos de baixo peso molecular.⁸ Como não há perda de minerais durante a carbonização, o teor de cinzas tende a aumentar.

Os dados da tabela mostram um aumento nos valores da relação C/H, indicando reações de condensação e processos de aromatização do material com formação de ligações duplas C=C conjugadas.²⁹

Para o tempo de ativação de 1 h, o aumento na temperatura de 700 para 800 °C (CA700-1 e CA800-1) promove um aumento significativo nos teores de C, contudo o aumento de 800 para 900 °C (CA800-1, CA900-1) não altera significativamente esses valores. O contrário ocorre com os teores de cinzas, onde temos um aumento maior quando a temperatura passa de 800 para 900 °C (CA800-1 e CA900-1).

3.3. Análise da superfície e grupos funcionais

O desempenho dos carvões ativados para uma dada aplicação está relacionado à

composição química da superfície, ou seja, aos grupos químicos que contêm heteroátomos, tais como oxigênio, nitrogênio, fósforo, hidrogênio, cloro e enxofre. Esses heteroátomos formam grupos funcionais orgânicos, como ácidos carboxílicos, fenóis, lactonas, carbonilas, aldeídos, éteres, aminas, compostos nitro e fosfatos, que podem ser ácidos, básicos ou neutros. Essa química de superfície depende da constituição da matéria-prima utilizada e do método de ativação.^{27,30} Observa-se, na Tabela 5, que o material carbonizado e os materiais ativados em diferentes tempos e temperaturas não diferem significativamente nos valores de acidez total.

Observa-se um aumento da quantidade de sítios básicos dos carvões ativados em relação ao material carbonizado. Houve uma leve diminuição da quantidade de grupos carboxílicos com o aumento da temperatura e do tempo de ativação, indicando remoção de oxigênio da superfície do material. O processo de ativação físico ocorre em temperatura entre 800 e 1000 °C, com o desenvolvimento de óxidos básicos na superfície.^{31,32} Os grupos funcionais básicos começam a se formar em temperaturas próximas a 600 °C. Quando a temperatura atinge 700-800 °C, os grupos funcionais ácidos começam a se dissolver, enquanto os grupos funcionais básicos formam-se extensivamente.³³⁻³⁴

Tabela 5. Grupos funcionais, sítios ácidos e básicos dos carvões ($\text{mmol g}_{\text{CA}}^{-1}$)

Variáveis de ativação	Total de sítios básicos	Total de sítios ácidos	Ácido carboxílico	Lactona	Fenóis
Carbonizado	1,147	0,982	0,955	0,015	0,015
CA700-1	1,317	1,047	0,986	0,007	0,054
CA700-3	1,377	1,011	0,899	0,067	0,045
CA800-1	1,403	1,015	0,890	0,069	0,055
CA800-3	1,426	0,997	0,891	0,073	0,034
CA900-1	1,437	0,973	0,867	0,088	0,017

3.4. Análise da área superficial

Informações sobre a estrutura dos carvões ativados podem ser obtidas pelas características de adsorção de diferentes materiais, tais como azul de metileno e iodo. A molécula do azul de metileno tem uma seção transversal de 0,8 nm e pode ser adsorvida nos mesoporos (2,0 - 50 nm) e nos microporos maiores (0,8 - 2,0 nm). A molécula de iodo tem dimensões inferiores às do azul de metileno e são adsorvidas nos microporos (menores que 1,0 nm).^{22,35}

Os valores obtidos pelo índice de iodo e adsorção de azul de metileno e,

consequentemente a área BET estimada, aumentam com a temperatura e tempo de ativação como mostrado na Tabela 6. Aparentemente, a temperatura tem maior influência no aumento da área e do volume de poros do que o tempo de ativação. Variando-se o tempo de ativação (CA700-1 para CA700-3 e CA800-1 para CA800-3), aumenta-se, em média, 28% a área BET. Entretanto, variando-se a temperatura de 700 para 800 °C, em 1 e 3 horas, provoca-se um aumento na área de cerca de 78% e 86%, respectivamente. Para as temperaturas de 800 para 900 °C (1 h), esse aumento é ainda maior, 92%.

Tabela 6. Valores de área superficial dos carvões ativado

Carvão ativado	S_{AM} (m^2g^{-1})	Índice de iodo (m g^{-1})	Área BET estimada (m^2g^{-1})	Volume total de poros (cm^3g^{-1})	Volume de microporos (cm^3g^{-1})
CA700-1	148,0	201	303±33	0,30±0,03	0,05±0,00
CA700-3	409,4	299	378±41	0,56±0,07	0,20±0,03
CA800-1	626,3	347	539±59	0,80±0,10	0,54±0,09
CA800-3	625,4	672	702±77	0,81±0,10	0,59±0,09
CA900-1	818,5	940	1036±114	1,03±0,13	1,02±0,18

A perda de materiais voláteis é responsável pela criação de novos poros, resultando em carvões ativados com área superficial elevada. Em trabalhos realizados com ativação física de bagaço de azeitona e semente de palma, o aumento da temperatura e do tempo de ativação,

promoveram o aumento da área superficial do material.^{27,36}

O aumento do tempo e da temperatura de ativação provoca aumento significativo no índice de iodo dos carvões ativados (Tabela 6). Consequentemente observa-se um aumento na formação de microporos. Demiral,²⁷ e Gaspard,³⁷ utilizando o processo

de ativação física observaram que o aumento da temperatura e tempo de ativação faz com que a diferença entre os valores de volume total de poros e volume de microporos diminua, mostrando a formação de microporos.

O azul de metileno é adsorvido nos mesoporos e nos microporos maiores. Com os resultados apresentados na Tabela 6, pode-se supor que houve, além de formação de novos microporos, o alargamento desses microporos com o aumento da temperatura e do tempo de ativação, já que o volume de microporos aumentou juntamente com a área total e S_{AM} . Resultados similares foram encontrados por Chang *et al.*,³⁸ em trabalhos

com ativação de sabugo de milho utilizando $CO_{2(g)}$ a temperaturas de 800 °C e a 900 °C. Foram observados a abertura de poros obstruídos e o desenvolvimento e alargamento de microporos, ocorrendo uma modificação na superfície exterior e da parede interior dos poros, quando o material foi submetido à alta temperatura.

A Figura 1 mostra que se mantendo um fluxo constante de 100 mL min^{-1} do agente oxidante $CO_{2(g)}$ e variando-se o tempo e a temperatura de ativação, tem-se um aumento no grau de *burn-off*. Um abaixamento do rendimento pode ser observado na Tabela 3. O CA700-1 mostrou um valor baixo de *burn-off*, menor que 1%.

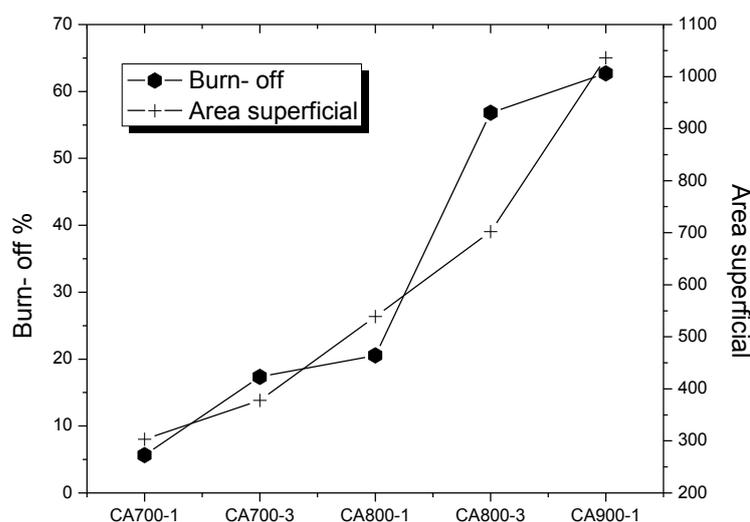


Figura 1. Relação da área superficial com o grau de *burn-off* dos carvões ativados

O aumento nos valores de *burn-off* são acompanhados por um aumento nos valores de área BET estimada (Figura 1). O volume de microporos dos materiais também aumenta com o aumento do *burn-off* como observado na Tabela 6.

3.5 Testes de adsorção

Os adsorbatos estudados apresentam tamanhos moleculares e propriedades eletrônicas distintas, o que os tornam úteis na investigação da adsorção em poros de diferentes dimensões.^{39,40} Por meio das isotermas de adsorção da molécula modelo de azul de metileno (AM), Figura 2, é possível observar que, com o aumento da temperatura e do tempo de ativação, houve

um aumento na capacidade máxima de adsorção. Os carvões ativados CA700-1 e CA700-3 tiveram valores de adsorção máxima de $76,37 \text{ mg g}^{-1}$ e $203,72 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente, ocorrendo um aumento da adsorção com o aumento do tempo de ativação. Na temperatura de $800 \text{ }^\circ\text{C}$ não houve alteração significativa nos valores de

adsorção de azul de metileno com o aumento do tempo de ativação. O CA900-1 teve o maior valor de adsorção ($419,47 \text{ mg g}^{-1}$). O processo de ativação do material CA900-1 teve a maior formação de sítios básicos na superfície (Tabela 5), e uma maior área (Tabela 6), contribuindo para uma maior adsorção do corante azul de metileno.

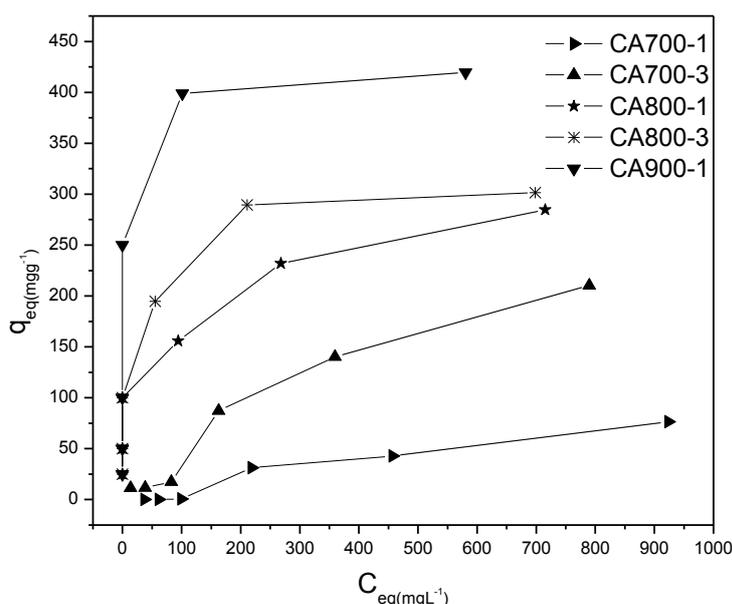


Figura 2. Isotermas de adsorção de AM para CA-700-1, CA700-3, CA800-1, CA800-3, CA900-1. (10 mg de carvão, 10 mL de solução de AM a 10, 25, 50 100, 250, 500 e 1000 mg L^{-1} , 24 h, $25 \pm 1^\circ\text{C}$, $\text{pH}_{\text{natural}} \approx 6$)

Além da área superficial, as propriedades químicas da superfície dos carvões ativados têm influência no potencial de adsorção.^{30,41} Estudos mostram que materiais que têm superfície com características básicas têm maior capacidade de adsorção de azul de metileno.⁴² Superfícies com vários grupos funcionais que contêm oxigênios ácidos geralmente não são propícias para a adsorção de azul de metileno. A basicidade dos carvões ativados pode ser associada a dois fatores: a ressonância dos elétrons π dos anéis aromáticos e aos grupos funcionais básicos da superfície, que são capazes de se ligar aos prótons, funcionando como base de Lewis. A carga positiva da molécula de azul de metileno é atraída pela superfície básica

do carvão ativado, promovendo a adsorção.^{34,42} Neste trabalho, observou-se, além do aumento da área, um acréscimo na basicidade dos carvões com o aumento do tempo e temperatura de ativação, fatores que contribuem para a maior adsorção de azul de metileno.

Vários carvões ativados reportados na literatura, preparados a partir de diferentes materiais lignocelulósicos apresentaram valores de adsorção de azul de metileno próximos aos obtidos para o carvão de resíduo de Candeia. Carvões ativados preparados com pó de bambu apresentaram adsorção máxima de 143 mg g^{-1} ; casca de coco, 277 mg g^{-1} ; casca de amendoim, 165

mg g⁻¹; casca de arroz, 344 mg g⁻¹,⁴³ serragem de eucalipto, 32 mg g⁻¹,⁸ resíduo de piaçava, 35 mg g⁻¹,⁷ e resíduos de moveis de madeira, 200 mg g⁻¹.⁴⁴

Os dados das isotermas de equilíbrio foram ajustados segundo os modelos de Langmuir e Freundlich, cujos parâmetros são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Parâmetros de Langmuir e Freundlich para adsorção de azul de metileno nos diferentes carvões ativado

Azul de metileno			
Materiais	Langmuir		
	qm (mg g ⁻¹)	KI (L mg ⁻¹)	R ²
CA700-1	76,7	0,002	0,84
CA700-3	212,1	0,003	0,86
CA800-1	324,5	0,009	0,79
CA800-3	324,0	0,028	0,84
CA900-1	424,0	0,150	0,38
Materiais	Freundlich		
	1/n	KF (mg L ⁻¹) (L mg ⁻¹) ^{1/n}	R ²
CA700-1	0,92	0,14	0,93
CA700-3	0,73	1,50	0,95
CA800-1	0,28	45,60	0,94
CA800-3	0,15	113,20	0,87
CA900-1	0,25	98,30	0,85

De acordo com os dados experimentais, os resultados de adsorção para o azul de metileno se ajustaram melhor ao modelo de Freundlich, sugerindo que o processo de adsorção ocorre em uma superfície heterogênea, considerando que os sítios de adsorção têm energias de adsorção diferentes e que apresentam variações em função da cobertura da superfície.⁴⁵

A adsorção de compostos orgânicos em carvão ativado é controlada, basicamente, por interações físicas e químicas em que tanto os microporos quanto as propriedades ácido-base da superfície têm papel essencial no mecanismo do processo adsorptivo.⁴⁶

Para o fenol, o aumento da basicidade (promovido pelo aumento da temperatura e

tempo de ativação) permitiu uma maior adsorção Figura 3 e Tabela 8. Existem sítios básicos na superfície do carvão ativado, provavelmente em regiões ricas em elétrons π , que interagem com os elétrons π do anel aromático do fenol por forças de dispersão de London.⁴⁷ Segundo Mattson *et al.*,⁴⁸ o fenol e os seus derivados se adsorvem ao carvão ativado por meio de um mecanismo de complexo “doador-receptor”, que envolve o oxigênio dos grupos da superfície, como, por exemplo, a carbonila, que atuam como doadores de elétrons, e o OH do anel aromático do fenol como receptor. Esse tipo de ligação tem sido apontado como a principal causa da irreversibilidade do processo de adsorção de fenol em carvão ativado.

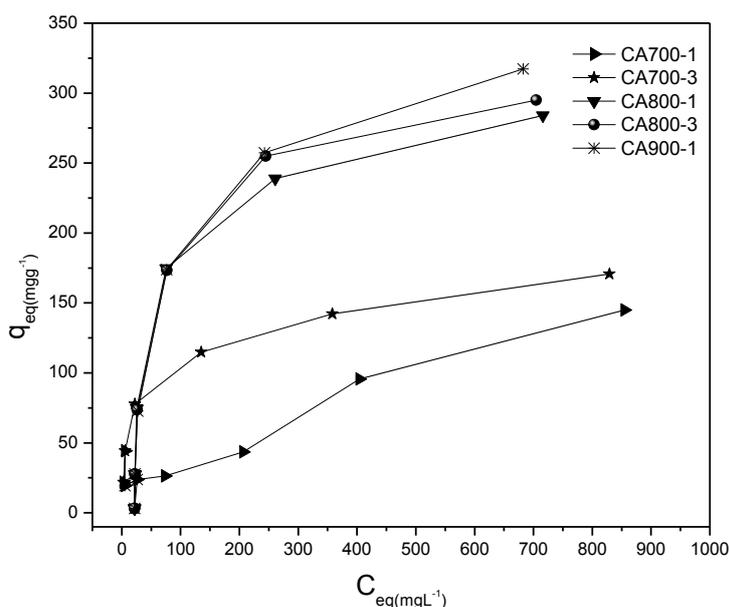


Figura 3. Isotermas de adsorção de fenol para CA-700-1, CA700-3, CA800-1, CA800-3, CA900-1. (10 mg de carvão, 10 mL de solução de fenol a 10, 25, 50 100, 250, 500 e 1000 $mg L^{-1}$, 24 h, 25 ± 1 °C, $pH_{natural} \approx 6$)

A porosidade e a área também influenciam no processo de adsorção dos carvões. O aumento do volume de poros melhora o processo de adsorção do fenol. A adsorção pela formação do complexo doador-receptor se dá, principalmente, na superfície dos meso e dos microporos, ocorrendo um bloqueio da entrada do fenol nos microporos menores.⁴⁹

Na adsorção de compostos fenólicos em meio aquoso, superfícies básicas são aconselháveis.⁴⁶ O caráter hidrofílico da superfície dos poros cresce com a presença de grupos ácidos na superfície do carvão, o que favorece a formação de “clusters” com a água, impedindo a difusão do fenol para dentro dos microporos.⁴⁹

Como observado na Figura 3, com o aumento do tempo e da temperatura de ativação houve um aumento na adsorção de fenol, comportamento este também observado para a adsorção de azul de metileno. O menor valor de adsorção foi

obtido com o CA700-1 ($145,00 mg g^{-1}$) e os maiores valores com o CA900-1 ($317,22 mg g^{-1}$). Em outros trabalhos, carvões ativados fisicamente a altas temperaturas, utilizando como material precursor casca de coco,⁹ e casca de romã,¹¹ obtiveram valores de adsorção de fenol de $205,84 mg g^{-1}$ e $65,7 mg g^{-1}$, respectivamente.

Os dados de adsorção do fenol nos diferentes carvões foram ajustados segundo os modelos de Langmuir e Freundlich (Tabela 8). Os resultados obtidos para os CA700-1 e CA700-3 ajustaram-se melhor no modelo de Freundlich, em que a superfície do material é heterogênea e os sítios de adsorção possuem energias de adsorção diferentes. CA800-1, CA800-3 e CA900-1 mostram ter um melhor ajuste para o modelo de Langmuir. O modelo de Langmuir define processos de adsorção em monocamada, em superfícies homogêneas, nas quais a adsorção ocorre em sítios específicos do adsorvente.⁵⁰

Tabela 8. Parâmetros de Langmuir e Freundlich para adsorção de fenol nos diferentes carvões ativados

Fenol			
Materiais	Langmuir		
	qm (mg g ⁻¹)	Kl (L mg ⁻¹)	R ²
CA700-1	144,9	0,004	0,86
CA700-3	170,8	0,01	0,95
CA800-1	336,4	0,009	0,93
CA800-3	357,1	0,008	0,94
CA900-1	391,9	0,005	0,94
Materiais	Freundlich		
	1/n	KF (mg L ⁻¹)(L mg ⁻¹) ^{1/n}	R ²
CA700-1	0,60	2,29	0,96
CA700-3	0,26	28,76	0,97
CA800-1	0,43	17,35	0,85
CA800-3	0,53	12,19	0,76
CA900-1	0,53	12,32	0,84

4. Conclusão

No presente trabalho, o método de ativação física foi utilizado para produzir carvão ativado a partir do resíduo de madeira de Candeia proveniente da indústria de extração de α -bisabolol.

Com o aumento da temperatura e do tempo de ativação, o volume total dos poros e o volume de microporos aumentaram, indicando uma maior evolução da estrutura de poros, especialmente na formação de microporos e aumento do tamanho dos mesmos.

O carvão ativado preparado por ativação física atingiu um valor máximo de área BET estimada de 1036 m² g⁻¹, na temperatura de ativação de 900 °C, com tempo de ativação de 1 hora. De acordo com os resultados do volume total de microporos, índice de iodo e S_{AM}, os carvões ativados preparados a partir do resíduo da Candeia com ativação física utilizando CO_{2(g)} são microporosos. O número

de iodo, a área BET estimada e a S_{AM} aumentaram com o aumento do tempo e temperatura de ativação.

Pela titulação de Boehm, observou-se um aumento da basicidade do carvão ativado com o aumento da temperatura e do tempo de ativação.

Os carvões ativados mostraram-se eficientes na adsorção de azul de metileno e fenol em meio aquoso. Pode-se relacionar essa eficiência às propriedades físicas (como a porosidade) e de superfície (como a basicidade).

Referências Bibliográficas

¹ Scolforo, J. R. S.; de Oliveira, A. D.; Davide, A. C.; *Manejo Sustentável da Candeia: o caminhar de uma nova experiência florestal em Minas Gerais*, 1^o. Ed., UFLA: Lavras, 2012.

² de Resende, E. C.; Ramos, P. H.; Guerreiro, M. C.; Sapag, K. *Producción y Caracterización*

- de Carbones Activados a Partir de Resíduos de Candeia (*Eremanthus Erythropappus*) y Su Aplicación En La Adsorción de Compuestos Orgánicos. *Revista Colombiana de Química* **2010**, 39,111. [Link]
- ³ Aliceweb. Disponível em: <http://alicesweb2.mdic.gov.br>. Acesso em: 29 Abril 2014.
- ⁴ Prakash-Kumar B. G.; Shivakamy K.; Miranda, L. R.; Velan, M. Preparation of steam activated carbon from rubberwood sawdust (*Hevea brasiliensis*) and its adsorption kinetics. *Journal of hazardous materials* **2006**, 136, 3. [CrossRef] [PubMed]
- ⁵ Sakaray, A.; Ramirez, D.; *Environmental Sustainability Issues in the South Texas–Mexico Border Region*, Springer: Netherlands, 2014.
- ⁶ Song, M.; Jin, B.; Xiao, R.; Yang, L; Wu, Y.; Zhong, Z.; Huang, Y. The comparison of two activation techniques to prepare activated carbon from corn cob. *Biomass and Bioenergy* **2013**, 48, 250. [CrossRef]
- ⁷ Avelar, F. F.; Bianchi, M. L.; Gonçalves, M.; da Mota, E. G. The use of piassava fibers (*Attalea funifera*) in the preparation of activated carbon. *Bioresource Technology* **2010**, 101, 4639. [CrossRef] [PubMed]
- ⁸ Couto, G. M.; Dessimoni, A. L. A.; Bianchi, M. L.; Perígolo, D. M.; Trugilho, P. F. Use of sawdust *Eucalyptus* sp. In the preparation of activated carbons. *Ciência e Agrotecnologia* **2012**, 36, 69. [CrossRef]
- ⁹ Mohd-Din, A. T.; Hameed, B. H.; Ahmad, Abdul L., Batch adsorption of phenol onto physiochemical-activated coconut shell. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, 161, 1522. [CrossRef] [PubMed]
- ¹⁰ Bhatnagar, A.; Minocha, A. K. J. Adsorptive removal of 2,4-dichlorophenol from water utilizing *Punica granatum* peel waste and stabilization with cement. *Hazardous Materials* **2009**, 168, 1111. [CrossRef] [PubMed]
- ¹¹ Bhatnagar, A.; Kaczala, F.; Hogland, W.; Marques, M.; Paraskeva, C. A.; Papadakis, V. G.; Sillanpää, M. Valorization of solid waste products from olive oil industry as potential adsorbents for water pollution control - a review. *Environmental Science and Pollution Research* **2014**, 21, 268. [CrossRef] [PubMed]
- ¹² Maciá-Agulló, J. A.; Moore, B. C.; Cazorla-Amorós, D. Activation of coal tar pitch carbon fibres: Physical activation vs. chemical activation. *Carbon* **2004**, 42, 1367. [CrossRef]
- ¹³ Contreras, M. S.; Páez, C. A.; Zubizarreta, L.; Léonard, A.; Blacher, S.; Olivera-Fuentes, C. G.; Arenillas, A.; Pirard, J. P.; Job, N. A comparison of physical activation of carbon xerogels with carbon dioxide with chemical activation using hydroxides. *Carbon* **2010**, 48, 3157. [CrossRef]
- ¹⁴ Kong, J.; Yue, Q.; Huang, L.; Gao, Y.; Sun, Y.; Gao, B.; Li, Q.; WangKong, Y. Preparation, characterization and evaluation of adsorptive properties of leather waste based activated carbon via physical and chemical activation. *Chemical Engineering Journal* **2013**, 221, 62. [CrossRef]
- ¹⁵ Gomide, J. L.; Demuner, B. J. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: método Klason modificado. *O Papel* **1986**, 47, 36.
- ¹⁶ Browning, B. L.; *The chemistry of wood*, Interscience (Wiley): New York, 1963.
- ¹⁷ Boehm, H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon* **1994**, 32, 759. [CrossRef]
- ¹⁸ Goertzen, S. L.; Thériault, K. D.; Oickle, A. M.; Tarasuk, A. C.; Andreas, H. A. Standardization of the Boehm titration. Part I. CO₂ expulsion and endpoint determination. *Carbon* **2010**, 48, 1252. [CrossRef]
- ¹⁹ Oickle, A. M.; Goertzen, S. L.; Hopper, K. R.; Abdalla, Y. O.; Andreas, H. A. Standardization of the Boehm titration: Part II. Method of agitation, effect of filtering and dilute titrant. *Carbon* **2010**, 48, 3313. [CrossRef]
- ²⁰ Bandosz, T. J.; *Activated carbon surfaces in environmental remediation*, Elsevier: New York, 2006, v.7.

- ²¹ Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E.; Adsorção de Gases em Camadas multimolecular. *Journal of the American Chemical Society* **1938**, *60*, 309. [[CrossRef](#)]
- ²² Nunes, C. A.; Guerreiro, M. C. Estimation of surface area and pore volume of activated carbons by methylene blue and iodine numbers. *Química Nova* **2011**, *34*, 472. [[CrossRef](#)]
- ²³ Nunes, C. A.; Guerreiro, M. C.; *Structural Characterization of activated Carbon*; Universidade Federal de Lavras, Brasil, 2011. [[Link](#)]
- ²⁴ Committee on Standards, ASTM, PA. ASTM D 4607-94, 2011.
- ²⁵ Stavropoulos, G. G.; Zabaniotou, A. A. Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue. *Microporous and Mesoporous Materials* **2005**, *82*, 79. [[CrossRef](#)]
- ²⁶ Demiral, H.; Demiral, I.; Karabacakoglu, B.; Tümsük, F. Production of activated carbon from olive bagasse by physical activation. *Chemical Engineering Research and Design* **2011**, *89*, 206. [[CrossRef](#)]
- ²⁷ Khezami, L.; Chetouani, A.; Taouk, B.; Capart, R. Production and characterisation of activated carbon from wood components in powder: Cellulose, lignin, xylan. *Powder Technology* **2005**, *157*, 48. [[CrossRef](#)]
- ²⁸ Rashidi, N. A.; Yusup, S.; Ahmad, M. M.; Mohamed, N. M.; Hameed, B. H. Activated carbon from the renewable agricultural residues using single step physical activation: A preliminary analysis. *APCBEE Procedia* **2012**, *3*, 84. [[CrossRef](#)]
- ²⁹ Wen, C. Y.; Dutta, S. Rates of coal pyrolysis and gasification reactions. *In: Coal conversion technology* **1979**, *1*, 57. [[Link](#)]
- ³⁰ Godino-Salido, M. L.; López-Garzón, R.; Gutiérrez-Valero, M. D.; Arranz-Mascarós, P.; Melguizo-Guijarro, M.; Torre, M. D. L.; Gómez-Serrano, V.; Alexandre-Franco, M.; Lozano-Castelló, D.; Cazorla-Amorós, D.; Domingo-García, M. Effect of the surface chemical groups of activated carbons on their surface adsorptivity to aromatic adsorbates based on π - π interactions. *Materials Chemistry and Physics* **2014**, *143*, 1489. [[CrossRef](#)]
- ³¹ Mohan, D.; Pittman, J. R.; Charles, U. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *Journal of Hazardous Materials* **2006**, *137*, 762. [[CrossRef](#)]
- ³² Rodríguez-Reinoso, F.; Molina-Sabio, M. Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview. *Carbon* **1992**, *30*, 1111. [[CrossRef](#)]
- ³³ Liu, Z.; Li, L.; Tang, L.; Shi, R.; Gu, Q.; Liang, X.; Yao, X. Investigation of adsorption performance on 1,2-dichloroethane by heat and acid modified activated carbon. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2013**, *1*, 131. [[CrossRef](#)]
- ³⁴ Shafeeyan, M. S.; Daud, W. M. A. W.; Houshmand, A.; Shamiri, A. A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2010**, *89*, 143. [[CrossRef](#)]
- ³⁵ Raposo, F.; Rubia, M. A.; Borja, R. Methylene blue number as useful indicator to evaluate the adsorptive capacity of granular activated carbon in batch mode: influence of adsorbate/adsorbent mass ratio and particle size. *Journal of hazardous materials* **2009**, *165*, 291. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ³⁶ Reddy, K. S. K.; Alshoabi, A.; Srinivasakannan, C. Activated carbon from date palm seed: Process optimization using response surface methodology. *Waste Biomass Valor* **2012**, *3*, 149. [[CrossRef](#)]
- ³⁷ Gaspard, S.; Altenor, S.; Dawson, E. A.; Barnes, P. A.; Ouensanga, A. Activated carbon from vetiver roots: Gas and liquid adsorption studies. *Journal of Hazardous Materials* **2007**, *144*, 73. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ³⁸ Chang, C.; Chang, C.; Tsai, W.; Wu, S. C. Adsorption Equilibrium of Polyethylene Glycol in the Copper Electroplating Solution on Activated Carbon. *Journal of Colloid and Interface Science* **2000**, *232*, 45. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

- ³⁹ Rodriguez-Reinoso, F.; Martin-Martinez, J. M.; Prado-Burguete, C.; McEnaney, B. A standard adsorption isotherm for the characterization of activated carbons. *Journal of Physical Chemistry* **1997**, *91*, 515. [CrossRef]
- ⁴⁰ Baçaoui, A.; Yaacoubi, A.; Dahbi, A.; Bennouna, C.; Luu, R. P. T.; Maldonado-Hodar, F. J.; Rivera-Utrilla, J.; Moreno-Castilla, C. Optimization of conditions for the preparation of activated carbons from olive-waste cakes. *Carbon* **2001**, *39*, 425. [CrossRef]
- ⁴¹ Valix, M.; Cheung, W. H.; McKay, G., Preparation of activated carbon using low temperature carbonisation and physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption. *Chemosphere* **2004**, *56*, 493 [CrossRef] [PubMed]
- ⁴² Wang, S.; Zhu, Z. H.; Coomes, A.; Haghseresht, F.; Lu, G. Q. The physical and surface chemical characteristics of activated carbons and the adsorption of methylene blue from wastewater. *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, *284*, 440. [CrossRef] [PubMed]
- ⁴³ Kannan, N.; Sundaram, M. M. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study. *Dyes and Pigments* **2001**, *51*, 25. [CrossRef]
- ⁴⁴ Sainz-diaz, C. I.; Griffiths, A. J. Activated carbon from solid wastes using a pilot-scale batch flaming pyrolyser. *Fuel* **2000**, *79*, 1863. [CrossRef]
- ⁴⁵ Walker, G. M.; Weatherley, L. R. Adsorption of dyes from aqueous solution—the effect of adsorbent pore size distribution and dye aggregation. *Chemical Engineering Journal* **2001**, *83*, 201. [CrossRef]
- ⁴⁶ Dąbrowski, A.; Podkościelny, P.; Hubicki, Z.; Barczak, M. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon - a critical review. *Chemosphere* **2005**, *58*, 1049. [CrossRef]
- ⁴⁷ Laszlo, K.; Szűcs, A. Surface characterization of polyethyleneterephthalate (PET) based activated carbon and the effect of pH on its adsorption capacity from aqueous phenol and 2,3,4-trichlorophenol solutions. *Carbon* **2001**, *39*, 1945. [CrossRef]
- ⁴⁸ Mattson, J. A.; Mark, H. B.; Malbin, M. D.; Weber, W. J.; Crittenden, J. C. Surface chemistry of active carbon: Specific adsorption of phenols. *Journal of Colloid and Interface Science* **1969**, *31*, 116. [CrossRef]
- ⁴⁹ Terzyk, A. P., Molecular properties and intermolecular forces - factors balancing the effect of carbon surface chemistry in adsorption of organics from dilute aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science* **2004**, *275*, 9. [CrossRef]
- ⁵⁰ Wong, Y. C.; Szeto, Y. S.; Cheung, W. H.; McKay, G. Effect of temperature, particle size and percentage deacetylation on the adsorption of acid dyes on chitosan. *Adsorption* **2008**, *14*, 11. [CrossRef]