

PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CARBONES ACTIVADOS A PARTIR DE RESIDUOS DE CANDEIA (*Eremanthus erythropappus*) Y SU APLICACIÓN EN LA ADSORCIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF ACTIVATED CARBONS FROM WASTE CANDEIA (*Eremanthus erythropappus*) AND THEIR APPLICATION ON ORGANIC COMPOUNDS ADSORPTION

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS A PARTIR DE RESIDUOS DE CANDEIA (*Eremanthus erythropappus*) E TESTES DE ADSORÇÃO DE compostos orgânicos

Eliane C. de Resende¹, Paulize H. Ramos¹, Mário C. Guerreiro^{1,2}, Karim Sapag³

Recibido: 04/01/10 – Aceptado: 26/04/10

RESUMEN

En este trabajo se prepararon dos carbones activados (CA), utilizando como agentes activantes $ZnCl_2$ y K_2CO_3 , denominados CA/ $ZnCl_2$, CA/ K_2CO_3 , respectivamente, a partir de residuos generados en el proceso de extracción del aceite esencial de candeia, árbol nativo de Brasil. Estos carbones se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido, análisis termogravimétrico, análisis elemental, superficie específica por el método BET e índice de iodo. Estos materiales se probaron en la adsorción de dos moléculas modelos: el fenol y el azul de metileno, y se comparó su capacidad de adsorción con un carbón activado comercial (Merck), denominado CA/Com. Las iso-

termas de adsorción para CA/ $ZnCl_2$, CA/ K_2CO_3 y CA/Com mostraron capacidades de adsorción máxima de 297, 228 y 271 $mg\ g^{-1}$, para azul de metileno y de 109, 195 y 161 $mg\ g^{-1}$, para el fenol, respectivamente. Los resultados evidenciaron que los carbones son eficientes en el proceso de adsorción de las moléculas modelo ensayadas. Las isotermas fueron ajustadas a las ecuaciones de Langmuir y de Freundlich. El modelo de Langmuir entregó un ajuste mejor, mostrando que los adsorbentes presentan superficies energéticamente más uniformes. Los carbones activados producidos se presentan como potenciales adsorbentes para compuestos orgánicos, agregando un valor adicional al residuo.

1 Departamento de Química-CAPQ, Universidade Federal de Lavras, Caixa Postal 3037- CEP 37200-000, Lavras-MG, Brasil.

2 guerreiro@ufla.br

3 Instituto de Física Aplicada, Universidad Nacional de San Luis (Conicet), 5700 San Luis, Argentina.

Palabras clave: residuo, *Eremanthus erythropappus*, carbón activado, adsorción.

ABSTRACT

In this work, two activated carbons were prepared, using as activating agents $ZnCl_2$ and K_2CO_3 , denominated CA/ $ZnCl_2$, CA/ K_2CO_3 , respectively, from waste generated in the process of extraction of essential oil of *Candeia*, a tree native of Brazil. These carbons were characterized by scanning electron microscopy, thermal analysis, elemental analysis, BET surface area and iodine index. These materials were tested in the adsorption of model molecules: Phenol and Methylene Blue, and a commercial activated carbon (Merck) was used for comparison purposes. Adsorption isotherms for CA/ $ZnCl_2$, CA/ K_2CO_3 and CA/Com showed maximum sorption capacities of 297, 228 and 271 $mg\ g^{-1}$ for Methylene Blue and 109, 195 and 161 $mg\ g^{-1}$ for phenol respectively. The results showed that the carbons are efficient in the adsorption process of molecules tested. The isotherms were fitted to equations of Langmuir and Freundlich. The Langmuir model provided better fit, showing that the adsorbents have energetically uniform surfaces. The materials produced were characterized as potential adsorbents for organic compounds that can be used as an alternative for obtaining activated carbons adding value to the residue.

Key words: waste, *Eremanthus erythropappus*, activated carbón, adsorption.

RESUMO

Neste trabalho, foram preparados dois carvões ativados, utilizando como agentes ativantes o $ZnCl_2$ e o K_2CO_3 , a partir

de resíduos gerados no processo de extração de óleo essencial de *Candeia*, árvore nativa no Brasil. Estes carvões foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura, análise termogravimétrica, análise elementar, área superficial BET e índice de iodo. E testados na Adsorção das moléculas modelo: Fenol e Azul de Metileno, foi utilizado um carvão comercial (Merck) para fins de comparação. As isothermas de Adsorção para o CA/ $ZnCl_2$, CA/ K_2CO_3 e CA/Com apresentaram capacidades máximas de adsorção de 297, 228 e 271 $mg\ g^{-1}$ para Azul Metileno e de 109, 195 e 161 $mg\ g^{-1}$ para fenol respectivamente. Os resultados evidenciaram que os carvões são eficientes no processo de adsorção das moléculas testadas. As isothermas foram ajustadas as equações de Langmuir e Freundlich, o modelo de Langmuir forneceu melhor ajuste, mostrando que os adsorventes apresentam superfícies energeticamente uniformes. Os materiais produzidos se caracterizaram como potenciais adsorventes para compostos orgânicos podendo ser utilizados como alternativa para obtenção de carvões ativados, além de agregar valor ao resíduo.

Palavras-chaves: resíduo, *Eremanthus erythropappus*, carvão ativado, adsorção.

INTRODUCCIÓN

Los problemas relacionados con el medio ambiente han aumentado de forma significativa en los últimos años, y la polución de recursos hídricos es uno de los principales motivos de preocupación. Muchos compuestos orgánicos se consideran contaminantes potenciales de aguas naturales, principalmente debido a su elevada

toxicidad, difícil degradación natural y, por consiguiente, elevada persistencia (1). La remoción de contaminantes orgánicos presentes en efluentes siempre constituyó un serio problema para el sector productivo, así que la búsqueda de nuevos métodos que puedan ser aplicados de manera que disminuyan los impactos generados por estos contaminantes se toman como un gran desafío. Entre los métodos de tratamientos empleados actualmente se encuentran los procesos de adsorción, en los cuales se utilizan materiales porosos como zeolitas (2, 3), arcillas (4) y carbones activados (5-7), entre otros. Los carbones activados son materiales carbonosos que presentan estructura porosa altamente desarrollada y un área superficial muy alta; su aplicabilidad se debe básicamente a la gran capacidad de adsorción junto al bajo costo. La industria del carbón activado maneja cerca de un billón de dólares por año, ya que este material es de gran importancia económica a nivel mundial en diversos sectores industriales.

La *Eremanthus erythropappus* es una especie forestal con múltiples usos, nativa en Brasil y conocida popularmente como candeia. Esta especie ha logrado destacarse en la producción de aceite esencial, cuyo principio activo es el alfa-bisabolol, que muestra propiedades interesantes desde el punto de vista comercial, especialmente para los sectores de cosméticos y farmacéuticos. En el proceso de extracción del aceite esencial se generan grandes cantidades de residuos madereros. La utilización de esos residuos todavía es muy restringida; sin embargo, el empleo de residuos agrícolas en la producción de materiales tecnológicos ha despertado un gran interés, ya que es una fuente de materia

prima de bajo costo y renovable (8-10). Los residuos de candeia son fuentes ricas en carbono, siendo su utilización una alternativa para aprovechar este material en la preparación de carbones activados especiales. En este trabajo, los objetivos son la producción de carbones activados a partir de residuos madereros que se generan del proceso de extracción del aceite esencial de la candeia y realizar las pruebas de adsorción en solución de dos moléculas orgánicas modelo, azul de metileno (AM) y fenol (F).

MATERIALES Y MÉTODOS

Preparación de los carbones activados

Para la preparación de los carbones activados, el residuo generado en el proceso de extracción del aceite esencial, una vez seco, fue molido y tamizado en malla de 40 mesh, luego impregnado con cloruro de zinc ($ZnCl_2$) (Vetec, 98%) o con carbonato de potasio (K_2CO_3) (Vetec, 99,0%) en una proporción 1:1 (m/m). Tras la impregnación, los materiales se colocaron en estufa a 110 °C por aproximadamente 12 h. La carbonización del material impregnado con $ZnCl_2$ se hizo en un horno tubular bajo un flujo de 100 mL min^{-1} de N_2 con una velocidad de calentamiento de 10 °C min^{-1} hasta 500 °C, temperatura que se mantuvo por 3 h. En el caso del material activado con K_2CO_3 , la carbonización se realizó del mismo modo, diferenciándose solamente en el tiempo de permanencia en el horno y en la temperatura final, que fueron de 2 horas a 800 °C. Tras el proceso de carbonización, los materiales obtenidos fueron lavados con solución diluida de ($HCl:H_2O$, 1:1) para remover los residuos de los agentes activantes y desobstruir los poros

formados. Finalmente las muestras fueron lavadas con agua hasta pH neutro y denominadas CA/ZnCl₂ y CA/K₂CO₃, en relación con el agente activante utilizado. A fin de comparar las características de los materiales obtenidos, así como la aplicación en estudio, se utilizó un carbón activado comercial, marca Merck, el que se denomina CA/Com.

Caracterización

Los materiales se caracterizaron morfológicamente en un microscopio electrónico de barrido (SEM), utilizando una tensión de 25 kV, en un equipo LEO EVO 40XVP. El análisis termogravimétrico se hizo en un equipo Shimadzu DTG AH-60, en atmósfera de aire, dese 25 hasta 900 °C, con rampa de 10 °Cmin⁻¹. El análisis elemental de C, H y N de las muestras se realizó en equipo flash EA 1112, obteniendo el oxígeno por diferencia. Las áreas específicas superficiales utilizando el método Brunauer Emmet y Teller (BET) de los materiales, se obtuvieron por adsorción y desorción de N₂ a 77 K en un equipo Quantachrome Autosorb-1MP. El índice de yodo fue realizado según el método descrito en el Standard Test Method (D 4607-94), y se obtuvo midiendo la cantidad en mg de yodo adsorbido por gramo de adsorbente, cuando la concentración de yodo del filtrado residual es de 0,02 N.

Pruebas de adsorción

Para las pruebas de adsorción se utilizaron 10 mg de los carbones activados y 10 mL de las soluciones de AM o F en diferentes concentraciones de 10 a 1000 mg L⁻¹. Las mezclas se mantuvieron en agitación por 24 h a temperatura ambiente (25 °C). Posteriormente, los materiales fueron centrifugados y la concentración restante fue monitoreada por UV-Visible, donde las longitudes de onda de referencia para cada molécula fueron $\lambda_{AM} = 665$ nm y $\lambda_F = 270$ nm. Las isothermas de adsorción fueron ajustadas según los modelos reconocidos de Langmuir y Freundlich, utilizando métodos de ajuste no lineal. A partir de recursos computacionales, se ajustaron los parámetros de cada modelo y se determinó la capacidad de adsorción (q_m y K_F) de cada modelo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización

Las isothermas de adsorción y desorción de N₂ (no mostradas) indicaron una elevada adsorción de N₂ a bajas presiones, evidenciando la presencia de microporos. Los carbones activados CA/ZnCl₂, CA/K₂CO₃ y CA/Com presentaron un área superficial BET de 1305 m² g⁻¹, 1104 m² g⁻¹ y 897 m² g⁻¹, respectivamente.

A través del análisis elemental (Tabla 1) se puede verificar un aumento en la propor-

Tabla 1. Análisis elemental de las muestras estudiadas y del precursor utilizado.

Materiales	%C	%H	%N	%O*	H/C
Precursor	48	6	0	46	0,125
CA/ZnCl ₂	64	4	0	32	0,063
CA/K ₂ CO ₃	76	2	0	22	0,026
CA/Com	89	1	0	10	0,011

* La proporción de oxígeno se obtuvo mediante diferencia.

ción de carbono tras los procesos de activación y carbonización comparado con el material precursor. La disminución significativa de la relación H/C para los carbones activados en relación con el precursor es un indicio del aumento de la aromaticidad. La disminución en la proporción de oxígeno e hidrógeno en el carbón activado se relaciona con la liberación de compuestos volátiles ricos en oxígeno e hidrógeno (10).

A partir de los análisis termogravimétricos, mostrados en la Figura 1, es posible evaluar la estabilidad térmica, así como la proporción de ceniza de los materiales; la pérdida de masa a temperaturas próximas a 100 °C es atribuida a la pérdida de humedad. El residuo de candeia presentó una baja proporción de cenizas (~2%), propiedad que resalta este resi-

duo como buen precursor para la producción de carbones activados, ya que la presencia de cenizas puede afectar las características químicas y las propiedades de adsorción de los carbones activados (11). El residuo de candeia presentó un perfil de variación de masa típico de los materiales que poseen compuestos inestables en su composición, con una pérdida de masa acentuada próxima a los 300 °C. Tras la carbonización para la obtención de los carbones activados, esa pérdida brusca ocurre solamente después de los 500 °C, relacionada con la combustión de las muestras.

En la Figura 2 se muestra la micrografía del material precursor y de los carbones activados CA/ZnCl₂, CA/K₂CO₃ y CA/Com.

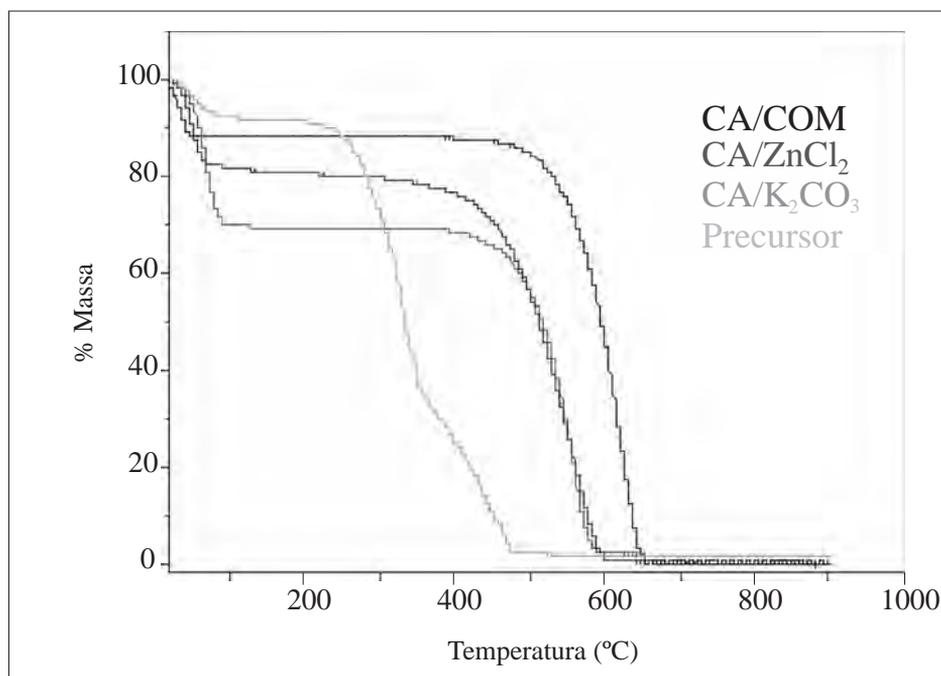


Figura 1. Análisis termogravimétrico de las muestras estudiadas, bajo atmósfera de aire.

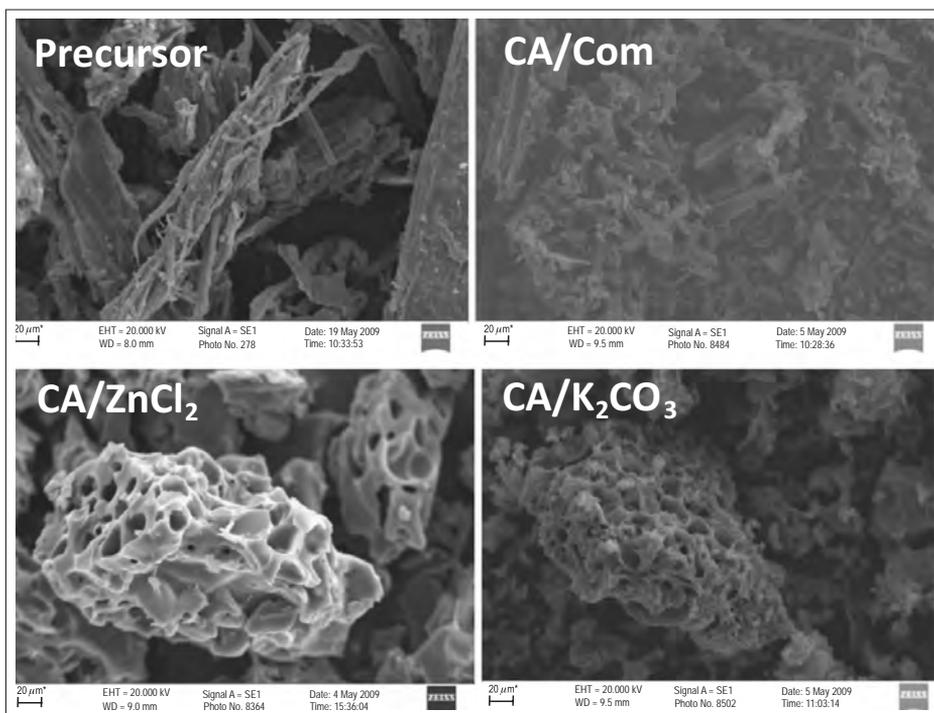


Figura 2. Micrografías del material precursor y de los carbones activados estudiados.

De las micrografías se puede observar un cambio drástico en la estructura de los CA cuando son comparados al precursor, que presenta una estructura bastante fibrosa. Después del proceso de carbonización y activación se observa en los CA la formación de huecos uniformes (tipo colmena). El carbón activado comercial presenta una estructura morfológica diferente de los CA producidos, que probablemente se deba a la diferencia de precursores utilizados.

El índice de yodo expresa la cantidad de microporos del carbón activado, estimando que 1 mg de yodo adsorbido corresponde a 1 m² de superficie interna (12, 13). Los valores de índice de yodo encontrados para CA/ZnCl₂, CA/K₂CO₃ y CA/Com fueron de 926 mg g⁻¹, 603 mg g⁻¹

y 784 mg g⁻¹, respectivamente. De acuerdo con los resultados es posible afirmar que tales carbones presentan elevada microporosidad, además de verificar que sobrepasan el mínimo exigido por la Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT (EB-2133) para su uso en tratamiento de aguas y de efluentes industriales, que es 600 mg g⁻¹ (14).

Pruebas de adsorción

A través de las isotermas de adsorción de las moléculas modelo AM y F, mostradas en la Figura 3, es posible observar que para la molécula AM el CA/ZnCl₂ presentó capacidad máxima de adsorción de 297 mg g⁻¹, y el CA/K₂CO₃ de 228 mg g⁻¹, valores próximos al encontrado para el CA/Com, que fue de 271,04 mg g⁻¹. Los

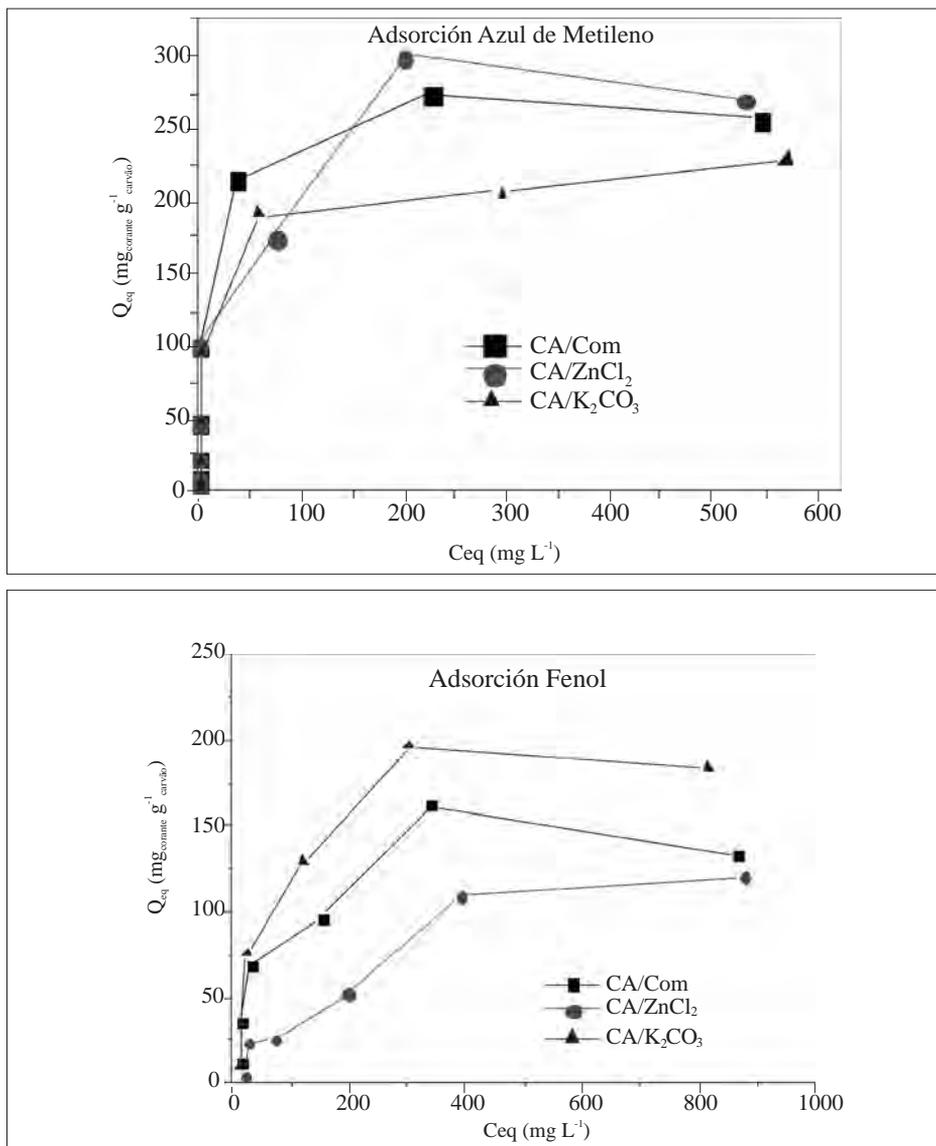


Figura 3. Isothermas de adsorción de las moléculas azul de metileno y fenol.

valores de adsorción máxima encontrados para los carbones producidos son semejantes a valores descritos en la literatura (5-7). Para el caso del fenol (Figura 3), el CA/ZnCl₂ presentó una capacidad máxima de adsorción de 109 mg g⁻¹, mien-

tras que para el CA/K₂CO₃, este valor fue de 195 mg g⁻¹, superior al encontrado para el CA/Com, que fue de 161 mg g⁻¹. Estos resultados evidencian que los carbones producidos mostraron bastante eficiencia en los procesos de adsorción de

las moléculas modelo probadas; los valores de adsorción máxima encontrados para los carbonos producidos fueron superiores a los valores encontrados por Altener y colaboradores (7), quienes estudiaron la adsorción de fenol en carbonos activados producidos a partir de raíces de vetiver, que es un residuo de la industria del perfume.

Las isotermas de adsorción obtenidas fueron ajustadas según los modelos de Langmuir y Freundlich, donde el modelo de Langmuir otorgó mejores ajustes de los datos experimentales, relacionado con una mayor homogeneidad en los sitios de adsorción. Los resultados de los ajustes están resumidos en la Tabla 2.

Los valores de q_m y K_F son utilizados para evaluar la capacidad de adsorción de los CA e identificar la capacidad del CA para retener determinado soluto, lo que permite estimar el alcance de su movimiento en la fase líquida. Estos coeficientes se pueden entender como una medida de la distribución en equilibrio entre las

fases sólida y líquida; por tanto, cuanto mayor sea la capacidad de adsorción del material, mayor es el valor de q_m y K_F de los respectivos modelos de Langmuir y Freundlich.

CONCLUSIONES

El uso de los residuos de madera procedentes de la extracción de aceite esencial de candeia para la producción de carbonos activados especiales ha demostrado ser muy prometedor; los materiales obtenidos poseen alto contenido de carbono, bajo contenido de cenizas, alta estabilidad térmica y una estructura porosa bien desarrollada, al igual que gran superficie.

Los resultados indicaron que la muestra CA/ZnCl₂ presenta mejor adsorción de AM y la muestra CA/K₂CO₃ adsorbe mejor el fenol, lo cual prueba que los carbonos activados producidos poseen propiedades diferentes, con especificidades diferentes para la adsorción de cada molécula contaminante.

Tabla 2. Parámetros de Langmuir y Freundlich para el AM y F.

Materiales	Azul de metileno					
	Langmuir			Freundlich		
	q_m (mg.g ⁻¹)	K_L (L.mg ⁻¹)	R^2	n	K_F (mg.l ⁻¹) (l.mg ⁻¹) ^{1/n}	R^2
CA/ZnCl ₂	319 ± 69	0,02 ± 0,02	0,84	0,22 ± 0,05	72 ± 20	0,89
CA/K ₂ CO ₃	230 ± 24	0,05 ± 0,02	0,89	0,31 ± 0,08	34 ± 15	0,80
CA/Com	253 ± 14	0,67 ± 0,21	0,96	0,22 ± 0,04	72 ± 19	0,87
Materiales	Fenol					
	Langmuir			Freundlich		
	q_m (mg.g ⁻¹)	K_L (L.mg ⁻¹)	R^2	n	K_F (mg.l ⁻¹) (l.mg ⁻¹) ^{1/n}	R^2
CA/ZnCl ₂	175 ± 34	0,002 ± 0,001	0,94	0,54 ± 0,11	3,23 ± 2,32	0,91
CA/K ₂ CO ₃	214 ± 23	0,014 ± 0,005	0,93	0,34 ± 0,10	21,05 ± 12,86	0,81
CA/Com	155 ± 20	0,018 ± 0,009	0,88	0,30 ± 0,10	19,87 ± 12,24	0,76

En general, los carbonos activados producidos se mostraron como potenciales adsorbentes para compuestos orgánicos, lo que le agrega un importante valor de aplicación al residuo generado en el proceso de extracción del aceite esencial de la candeia.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Janda, V.; Vasek, P.; Bizova, J.; Belohlav, Z. Kinetic models for volatile chlorinated hydrocarbons removal by zero-valent iron. *Chemosphere*. 2004. **54** (7): 917-925.
- Miotto, D. M. M.; Machado, N. R. C. F. Utilização de zeólitas modificadas CaX e MgX como adsorventes de compostos orgânicos. *Acta Scientiarum technology*. 2002. **6** (24): 1627-1635.
- Fungaro, D. A.; Bruno, M. Remoção de azul de metileno de solução aquosa usando zeólitas sintetizadas com amostras de cinzas de carvão diferentes. *Quim. Nova*. 2009. **4** (32): 955-959.
- Frost, R. L.; Mako, E.; Kristof, J.; Horváth, E.; Klopogge, J. T. Modification of kaolinite surfaces by mechanochemical treatment. *Langmuir*. 2001. **17**: 4731-4738.
- Serpa, A. L. W. Adsorção de fenol e azul de metileno em flocos de carvão ativado pulverizado. Dissertação Mestrado Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, IN. 2000. p. 92.
- Ramos, P. H.; Guerreiro, M. C.; Resende, E. C. de; Gonçalves M. Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (PVA) do café. *Quim. Nova*. 2009. **5** (32): 1139-1143.
- Altenor, S.; Carene, B.; Emmanuel, E.; Lambert, J.; Ehrhardt, J. J.; Gaspard, S. Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation. *Journal of Hazardous Materials*. 2009. **165**: 1029-1039.
- Ioannidou, O.; Zabaniotou, A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production-A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2007. **11**: 1966-2005.
- Scolforo, J. R. S. Manejo sustentado das candeias (*Eremanthus erythropappus* (DC.) McLeisch e *Eremanthus incanus* (Less.) Less. Lavras, UFLA/FAEPE, 2002. pp. 214.
- Dos Santos, R. C. Aproveitamento de resíduos da madeira de candeia (*Eremanthus erythropappus*) para produção de chapas de partículas. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Lavras, IN, 2008, p. 181.
- Bandosz, T. J. Activated carbon surfaces in environmental remediation. New York: Elsevier. 2006. pp. 571.
- El-Hendawy, A. N. A.; Samra, S. E.; Girgis, B. S. Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and*

- Engineering Aspects*. 2001. **180**: 209-221.
13. Junior, E. B.; Matsuo, M. S.; Walz, M.; da Silva, A. F.; da Silva, C. F. Efeito da temperatura e do tamanho de partículas na adsorção do corante remazol amarelo ouro RNL em carvão ativado. *Acta Scientiarum technology*. 2009. **2** (31): 185-193.
14. Associação Brasileira de Normas Técnicas, ABNT. Carvão ativado pulverizado para tratamento de água – especificações: EB – 2133. Rio de Janeiro, 1991.