

**UNIVERSIDADE DO ESTADO DE MINAS GERAIS  
UNIDADE FRUTAL  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO STRICTO SENSU EM CIÊNCIAS  
AMBIENTAIS**

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ADSORVENTES  
PARA REMOÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS EM  
MEIOS AQUOSOS**

**Cristiele Costa de Souza  
Engenheira Ambiental**

**Frutal-MG  
2021**

**CRISTIELE COSTA DE SOUZA**

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ADSORVENTES  
PARA REMOÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS EM  
MEIOS AQUOSOS**

Dissertação apresentada à Universidade do Estado de Minas Gerais, Unidade Frutal, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, para a obtenção do título de Mestre.

Orientador

Dr. Alan Rodrigues Teixeira Machado

**FRUTAL-MG  
2021**

S729p Souza, Cristiele Costa de  
Produção e caracterização de adsorventes para remoção de compostos orgânicos em meios aquosos / Cristiele Costa de Souza. – 2021.  
94 f. : il. , tab., gráficos

Orientador: Alan Rodrigues Teixeira Machado.

Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado de Minas Gerais, Unidade Frutal, 2021.

Inclui bibliografia.

1. Adsorção. 2. Carvão ativado. 3. Corante. I. Machado, Alan Rodrigues Teixeira. II. Universidade do Estado de Minas Gerais, Unidade Frutal. III. Título.

CDD - 549  
CDU - 544.723.21



GOVERNO DO ESTADO DE MINAS GERAIS

CRISTIELE COSTA DE SOUZA

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ADSORVENTES PARA REMOÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS EM MEIOS AQUOSOS

Dissertação apresentada à Universidade do Estado de Minas Gerais, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, área de concentração Multidisciplinar, Linha de Pesquisa Tecnologia, Ambiente e Sociedade, para à obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 30 de abril de 2021.

Prof. Dr. Adilson Candido da Silva      UFOP  
Prof. Dra. Evaneide Nascimento Lima      UEMG João Monlevade

Prof. Dr. Alan Rodrigues Teixeira Machado  
Orientador



Documento assinado eletronicamente por Alan Rodrigues Teixeira Machado, Professor de Educação Superior, em 30/04/2021, às 15:53, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 47.222, de 26 de julho de 2017](#).



Documento assinado eletronicamente por Adilson Candido da Silva, Usuário Externo, em 30/04/2021, às 15:55, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 47.222, de 26 de julho de 2017](#).



Documento assinado eletronicamente por Evaneide Nascimento Lima, Professora de Educação Superior, em 30/04/2021, às 15:59, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 47.222, de 26 de julho de 2017](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [http://sei.mg.gov.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](http://sei.mg.gov.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador 28774579 e o código CRC B2F651EB.

## **DEDICATÓRIA**

À minha mãe, Cleibes, ao meu tio Reginaldo e todos que contribuíram diretamente  
para minha conquista.

## EPÍGRAFE

“Todo mundo deveria ser aplaudido de pé pelo  
menos uma vez na vida, porque todos nós  
vencemos o mundo”

Filme o Extraordinário

## AGRADECIMENTO

Agradeço a Deus pela vida e por todas as dádivas.

Agradeço a mim mesma por vencer mais uma etapa e sempre acreditar no meu potencial.

Agradeço à minha guerreira e melhor mãe do mundo por acreditar sempre em meu potencial, pois mesmo passando por situações difíceis nunca me desamparou. Quero-lhe dizer que tu és a mulher mais digna que conheço. Amo-te!

Agradeço ao meu tio, Reginaldo, quase meu pai, por acreditar, investir e se preocupar comigo. Você é um ser de luz e muito bondoso.

Agradeço ao meu querido amigo e confidente, Lucas Christian, por incentivar à minha trajetória no mestrado.

Agradeço ao meu irmão pela preocupação e ligações nos momentos necessários.

Agradeço a painho, que mesmo não estando entre nós, as suas palavras ecoam na minha mente diariamente. Sempre acreditou na minha determinação e persistência.

Agradeço ao Magno, meu amigo, por acreditar e incentivar à minha carreira acadêmica.

Agradeço ao Alan, meu orientador, pela paciência, competência e profissionalismo. Obrigada por acreditar em mim! Você é um excelente profissional, espero um dia obter o seu nível de conhecimento.

Agradeço à Bruna, querida amiga, por ajudar-me nos momentos necessários.

Agradeço aos meus avôs, tios e amigos pelos gestos de carinho e preocupação.

Agradeço aos colegas que conquistei no PPGCIAMB pela troca de conhecimento.

Agradeço à UEMG, unidade Frutal, ao CEFET, *campus* I, Belo Horizonte, por permitir o desenvolvimento dos meus ensaios.

Agradeço a todos que direta ou indiretamente fazem parte de cada caractere desta dissertação.

## RESUMO

Os efluentes têxteis são caracterizados pela complexidade química e por serem coloridos, sendo necessário o seu tratamento. Entre as alternativas, tem-se o método de adsorção com carvão ativado (CA) que é considerado eficaz na remoção de diferentes compostos, porém o seu uso é restrito devido ao custo de produção. Neste contexto, o presente estudo teve por objetivo utilizar a biomassa de *Coriandrum sativum* L. (CSL) e o resíduo de tubo de papelão (TP) para produção de carvão ativado. As fontes precursoras foram submetidas à ativação química com  $H_3PO_4$  e pirólise a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  por 3 h. Os CAs produzidos foram denominados de CA-CSL e CA-TP. Para caracterização dos materiais, investigou-se a morfologia dos precursores e dos adsorventes por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A cristalinidade, a composição química e a área superficial específica foram determinadas para ambos CAs, utilizando as técnicas de Difração de Raios X (DRX), Fluorescência de Raios X (FRX) e por meio das isotermas de adsorção de  $N_2$ , respectivamente. Os grupos funcionais dos precursores e do CA-TP foram caracterizados por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). A análise elementar foi aplicada para quantificação de carbono, hidrogênio e nitrogênio no TP. A carga superficial do CA-TP foi investigada através do potencial zeta (PZ). A análise Termogravimétrica (TG) e a Termogravimetria derivada (DTG) foram empregadas para o TP e CA-TP. A adsorção em batelada do AM em CA-CSL e CA-TP foi realizada em diferentes tempos de contato, dosagem do adsorvente, pH da solução e concentrações iniciais da solução. O efeito da temperatura também foi avaliado na adsorção do AM em CA-TP. Os mecanismos de adsorção foram investigados usando modelos cinéticos e de equilíbrio de adsorção. Análises como DRX, TG/DTG, MEV e análise elementar exibiram a natureza carbonácea e celulósica do TP. A MEV da CSL mostrou uma superfície com característica celulósica. O CA-TP apresentou boa estabilidade térmica e PZ negativo. O CA-CSL e o CA-TP demonstraram uma estrutura amorfa com superfície irregular e porosa, apresentando áreas superficiais de  $193,0\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  e  $468,9\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ , respectivamente. As condições ótimas para o processo de adsorção do AM em CA-CSL foram obtidas com tempo de contato de 90 min, dosagem de 0,200 g do adsorvente e pH da solução 6. A isoterma de Temkin e o modelo de pseudo-segunda ordem ajustaram-se aos dados experimentais. Já para o CA-TP os parâmetros ótimos de adsorção foram com o tempo de contato de 90 min, temperatura a  $55\text{ }^\circ\text{C}$ , pH da solução 6 e dosagem de 0,160 g do adsorvente. A isoterma de Langmuir e o modelo de pseudo-primeira ordem adequaram-se aos dados experimentais. O estudo termodinâmico revelou que a adsorção do AM em CA-TP foi espontânea e endotérmica. As capacidades máximas de adsorção foram  $94,96\text{ mg g}^{-1}$  e de  $182,48\text{ mg g}^{-1}$  para o CA-CSL e CA-TP, respectivamente. Assim, ficou evidenciado o potencial da *C. sativum* L. e do resíduo do tubo de papelão como fontes carbonosas para a produção de carvão ativado.

**Palavras-chave:** Adsorção. Carvão Ativado. Coentro. Corante. Siderurgia.

# PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF ADSORBENTS FOR REMOVAL OF ORGANIC COMPOUNDS IN WATER MEDIA

## ABSTRACT

Textile effluents are characterized by chemical complexity and because they are colored, requiring treatment. In this way, there is the adsorption method with activated carbon (AC) which is considered effective in the removal of different compounds, however its use is restricted due to the cost of production. In this context, the present study aimed to use the biomass of *C. sativum* L (CSL) and the waste of cardboard tube (CTW) for the production of adsorbents. The precursor sources were submitted to chemical activation with  $H_3PO_4$ , and pyrolysis at 300 °C for 3 h. The ACs produced were called AC-CSL and AC-CTW. For characterization of the materials, the morphology of the precursors and adsorbents was investigated using Scanning Electron Microscopy (SEM). Crystallinity, chemical composition and specific surface area were determined for both ACs, using the techniques of X-Ray Diffraction (XRD), X-Ray Fluorescence (XRF) and by means of  $N_2$  adsorption isotherms, respectively. The functional groups of the precursors and the AC-CTW were characterized by Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (FTIR). The elementary analysis was applied to quantify the carbon, hydrogen and nitrogen content in CTW. The surface charge AC-CTW was investigated through the zeta potential (PZ). Thermogravimetric analysis (TG) and derived thermogravimetry (DTG) were used for CTW and AC-CTW. The batch adsorption of MB in AC-CSL or AC-CTW was carried out with different contact times, dosage of the adsorbent, pH of the solution and initial concentrations of the solution. The effect of temperature was also evaluated in the AC-CTW. The adsorption mechanisms were investigated using kinetics and equilibrium adsorption models. Elementary analysis, XRD, TG/DTG and SEM showed the carbonaceous and cellulosic nature of CTW. CSL the MEV also showed the cellulosic surface. AC-CTW exhibited good thermal stability and negative PZ. AC-CSL and AC-CTW demonstrated an amorphous structure with an irregular and porous surface, with surface areas of 193  $m^2 g^{-1}$  and 468.9  $m^2 g^{-1}$ , respectively. The optimum conditions for the MB adsorption process by AC-CSL were obtained with a contact time of 90 min, dosage of 0.200 g of the adsorbent and pH of solution 6. The Temkin isotherm and the pseudo-second order model were the that best fit the experimental data. For the AC-CTW, the optimal adsorption parameters were determined with the contact time of 90 min, temperature at 55 °C, pH of solution 6 and dosage of 0.160 g of the adsorbent. The Langmuir isotherm and pseudo-first-order model themselves have adapted to the experimental data. The thermodynamic study revealed that the adsorption of MB in AC-CTW was spontaneous and endothermic. The maximum adsorption capacities were 94.96  $mg g^{-1}$  and 182.48  $mg g^{-1}$  for AC-CSL and AC-CTW, respectively. Thus, the potential of *Coriandrum sativum* L. and the waste from the cardboard tube as carbonaceous sources for the production of activated carbon became evident.

**Keywords:** Adsorption. Activated Carbon. Coriander. Dye. Steel Mill.

## SUMÁRIO

	Página
CAPITULO 1 - INTRODUÇÃO GERAL.....	17
1.1 Objetivo Geral.....	19
1.1.1 Objetivos Específicos.....	19
CAPÍTULO 2 – REFERENCIAL TEÓRICO.....	20
2.1 Indústria Têxtil.....	20
2.1.1 Corantes.....	21
2.2 Adsorção.....	24
2.3 Fontes carbonáceas investigadas para produção de carvão ativado.....	26
2.3.1 <i>Coriandrum sativum</i> L.....	29
2.4 Resíduo da siderurgia para produção de adsorvente.....	30
2.4.1 Tubo de papelão.....	31
REFERÊNCIAS.....	32
CAPÍTULO 3 - CARVÃO ATIVADO OBTIDO DE <i>Coriandrum sativum</i> L. PARA ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO.....	41
3.1 Introdução.....	41
3.2 Materiais e Métodos.....	42
3.2.1 Produção do carvão ativado (CA-CSL).....	42
3.2.2 Caracterização da CSL e do CA-CSL.....	43
3.2.3 Adsorção em batelada do AM em CA-CSL.....	44
3.2.4 Modelos cinéticos e isotermas de adsorção.....	45
3.3 Resultados e Discussão.....	46
3.3.1 Caracterização da CSL e do CA-CSL.....	46
3.3.3 Modelos cinéticos e isotermas de adsorção.....	54
3.4 Conclusão.....	57
3.5 Referências.....	57
CAPÍTULO 4 - PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO DERIVADO DE TUBOS DE PAPELÃO EMPREGADOS EM TERMOSENSORES E ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DO AZUL DE METILENO.....	64
4.1 Introdução.....	64
4.2 Materiais e Métodos.....	65
4.2.1 Materiais.....	65
4.2.2 Preparação e caracterização da matéria-prima.....	65
4.2.3 Preparação do carvão ativado de TP.....	66
4.2.4 Caracterização do TP e CA-TP.....	66

4.2.5 Adsorção em batelada do AM em CA-TP.....	67
4.2.6 Modelos cinéticos e isothermas de adsorção.....	68
4.2.7 Termodinâmica de adsorção.....	70
4.3 Resultados e discussão.....	70
4.3.1 Caracterização do TP e CA-TP.....	70
4.3.2 Parâmetros de otimização do processo de adsorção.....	77
4.3.3 Modelos cinéticos e isothermas de adsorção.....	81
4.3.4 Termodinâmica de adsorção.....	85
4.4 Conclusão.....	86
4.5 Referências.....	86
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÃO GERAL.....	94

## LISTA DE FIGURAS

### Capítulo 1.

Figura 1 - Número de publicações relatadas com o termo “activated carbon” entre 2009 e 2018 .....	18
---------------------------------------------------------------------------------------------------	----

### Capítulo 2.

Figura 1 - Fórmulas estruturais dos corantes catiônicos: (a) violeta de metila, (b) verde malaquita, (c) fucsina básica, (d) verde brilhante, (e) rodamina B, (f) azul de metileno .....	22
Figura 2 - Fórmulas estruturais dos corantes aniônicos: a) índigo-carmim; b) alaranjado de metila; c) vermelho do congo; d) vermelho de alizarina S, e) rosa bengala .....	23
Figura 3 - Esquema para a produção do carvão ativado por ativação física e química .....	25
Figura 4 - Planta de coentro ( <i>Coriandrum sativum</i> L) .....	29
Figura 5 - Resíduo de tubo de papelão .....	31

### Capítulo 3.

Figura 1 - Espectros de FTIR da <i>Coriandrum sativum</i> L. (CSL) .....	47
Figura 2 - Fotografia do carvão ativado de <i>Coriandrum sativum</i> L. (CA-CSL) .....	47
Figura 3 - Micrografias da <i>Coriandrum sativum</i> L. (CSL) com ampliações de (a) x250, (b) x300, (c) x800, (d) x2,5k, (e) x5,0k e (f) x8,0k) .....	48
Figura 4 - Micrografias do carvão ativado de <i>Coriandrum sativum</i> L. (CA-CSL) com ampliações de (a) x250, (b) 500x, (c) 600x, (d) 800x, (e) x1.0x e (f) x1.2x .....	59
Figura 5 - Difratoograma do carvão ativado de <i>Coriandrum sativum</i> L. (CA-CSL) .....	50
Figura 6 - Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> para o carvão ativado de <i>Coriandrum sativum</i> L. (CA-CSL) .....	51
Figura 7 - Distribuição, tamanho e volume dos poros obtidos para o carvão ativado de <i>Coriandrum sativum</i> L. (CA-CSL) ajustando os dados da isoterma ao modelo de adsorção NLDFT .....	52
Figura 8 - Efeito do tempo de contato na adsorção do AM no carvão ativado de <i>Coriandrum sativum</i> L. (CA-CSL) com C <sub>0</sub> de 400 mg L <sup>-1</sup> , massa de 0,100 g do CA-CSL, volume da solução de 25 mL do AM, pH da solução 6 e temperatura de 25 °C .....	53
Figura 9 - Ensaio da dosagem do carvão ativado de <i>Coriandrum sativum</i> L. (CA-CSL) para remoção do AM com C <sub>0</sub> de 400 mg L <sup>-1</sup> , tempo de 90 min, volume da solução de 25 mL do AM, pH da solução 6 e temperatura de 25 °C .....	53

Figura 10 - Ensaio de pH para remoção do AM pelo carvão ativado de <i>Coriandrum sativum</i> L. (CA-CSL) com $C_0$ de 400 mg L <sup>-1</sup> , massa: 0,200g do CA-CSL, tempo de 90 min, volume da solução do 25 mL do AM e temperatura de 25 °C .....	54
Figura 11 - Modelo de cinética de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem .....	55
Figura 12 - Modelo de difusão intrapartícula e Elovich .....	55
Capítulo 4.	
Figura 1 - (a) Fotografia do resíduo de tubo de papelão (TP) e (b) TP após a moagem em moinho planetário .....	65
Figura 2 - Micrografia do tubo de papelão (TP) com ampliação de x180 .....	71
Figura 3 - Fotografia do carvão ativado do tubo de papelão (CA-TP) .....	72
Figura 4 - Espectros do FTIR do tubo de papelão (TP) e do carvão ativado de tubo de papelão (CA-TP) .....	73
Figura 5 - Difratoograma do tubo de papelão (TP) e do carvão ativado de tubo de papelão (CA-TP) .....	73
Figura 6 - (a) TG e (b) DTG do tubo de papelão (TP) e do carvão ativado de tubo de papelão (CA-TP) .....	74
Figura 7 - Micrografias do carvão ativado de tubo de papelão (CA-TP) com ampliação de (a) x80, (b)x180, (c)x300 e (c) x500 .....	75
Figura 8 - (a) Isoterma de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> sobre o carvão ativado de tubo de papelão (CA-TP) (b) Distribuição, tamanho e volume dos poros obtidos para o CA-TP ajustado ao modelo de adsorção NLDFT .....	77
Figura 9 - Efeito do tempo de contato na adsorção do AM no carvão ativado de tubo de papelão (CA-TP) com $C_0$ de 400 mg L <sup>-1</sup> , massa de 0,100 g do CA-TP, volume da solução de 25 mL do AM, pH inicial da solução de 6 e temperatura de 25 °C .....	77
Figura 10 - Efeito da temperatura na remoção do AM na superfície do carvão ativado de tubo de papelão (CA-TP) com $C_0$ de 400 mg L <sup>-1</sup> , massa de 0,100 g do CA-TP, tempo de 90 min, volume da solução de 25 mL do AM, pH inicial da solução de 6 .....	78
Figura 11 - Efeito da dosagem do carvão ativado de tubo de papelão (CA-TP) na remoção do AM com $C_0$ de 400 mg L <sup>-1</sup> , tempo de 90 min, volume da solução de 25 mL do AM, pH da solução de 6 e temperatura de 25 °C .....	79

Figura 12 - Efeito do pH no processo adsorptivo do AM pelo carvão ativado de tubo de papelão (CA-TP) com $C_0$ de $400 \text{ mg L}^{-1}$ , massa de $0,160 \text{ g}$ do CA-TP, tempo de $90 \text{ min}$ , volume da solução de $25 \text{ mL}$ do AM e temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .....	80
Figura 13 - Efeito da concentração na remoção do AM no carvão ativado de tubo de papelão (CA-TP) a $55 \text{ }^\circ\text{C}$ com massa de $0,160 \text{ g}$ do CA-TP, tempo de $90 \text{ min}$ , volume da solução de $25 \text{ mL}$ do AM e pH inicial da solução de $6$ .....	80
Figura 14 - Cinética de adsorção do AM em carvão ativado de tubo de papelão (CA-TP) a $55 \text{ }^\circ\text{C}$ com $C_0$ de $400 \text{ mg L}^{-1}$ , massa de $0,160 \text{ g}$ do CA-TP, volume da solução de $25 \text{ mL}$ do AM e pH inicial da solução de $6$ .....	81
Figura 15 - Ajustes lineares dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem nas temperaturas de (a) $55 \text{ }^\circ\text{C}$ e (b) $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ajustes lineares dos modelos de difusão intrapartícula e Elovich nas temperaturas de (c) $55 \text{ }^\circ\text{C}$ e (d) $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .....	82
Figura 16 - Gráfico de $\ln k_d$ versus $1/T$ .....	86

## LISTA DE TABELAS

### Capítulo 2.

Tabela 1 - Matérias-primas empregadas na produção do carvão ativado para a remoção de uma variedade de corantes .....	27
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

### Capítulo 3.

Tabela 1 - Composição química do carvão ativado de <i>Coriandrum sativum</i> L. (CA-CSL) por FRX .....	50
Tabela 2 - Valores dos parâmetros dos modelos cinéticos obtidos por meio da adsorção do AM no carvão ativado de <i>sativum</i> L .....	55
Tabela 3 - Valores dos parâmetros isotérmicos obtidos por meio da adsorção do AM no carvão ativado de <i>Coriandrum sativum</i> L .....	56
Tabela 4 - Comparação da capacidade máxima de adsorção do carvão ativado de <i>Coriandrum sativum</i> L. com outros carvões ativados disponíveis na literatura .....	57

### Capítulo 4

Tabela 1 - Composição elementar do tubo de papelão (TP) .....	71
Tabela 2 - Composição química por FRX do carvão ativado de tubo de papelão (CA-TP) ....	75
Tabela 3 - Valores dos parâmetros dos modelos cinéticos obtidos através da adsorção do AM pelo carvão ativado de tubo de papelão (CA-TP) .....	83
Tabela 4 - Valores dos parâmetros dos modelos isotérmicos obtidos através da adsorção do AM pelo carvão ativado de tubo de papelão a 55 °C .....	84
Tabela 5 - Comparação da capacidade máxima de adsorção do carvão ativado de tubo de papelão (CA-TP) com outros carvões ativados disponíveis na literatura .....	84
Tabela 6 - Parâmetros termodinâmicos para adsorção do AM no carvão ativado de tubo de papelão (CA-TP) .....	85

## LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS

AM - Azul de metileno

Å - Ångström

BET – Brunauer, Emmett e Teller

B - Calor de adsorção de Temkin

$b_t$  – Constante de Temkin

CA – Carvão ativado

CA-CSL – Carvão ativado de *Coriandrum sativum* L.

CA-TP – Carvão ativado de tubo de papelão

CSL – *Coriandrum sativum* L.

CAP – Carvão ativado pulverizado

CAG – Carvão ativado granular

$C_0$  – Concentração inicial na fase líquida

$C_e$  – Concentração final na fase líquida

$C_t$  - Concentração da fase líquida de AM no momento (t)

DQO – Demanda química de oxigênio

DBO – Demanda bioquímica de oxigênio

DRX – Difração de Raios X

DTG - Termogravimetria derivada

FRX - Fluorescência de Raios X

$\epsilon$  – Potencial de Polanyi

FTIR - Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

HCl – Ácido clorídrico

$H_3PO_4$  – Ácido fosfórico

$k_1$  – Constante da pseudo-primeira ordem

$k_2$  – Constante da pseudo-segunda ordem

$k_{ad}$  - Constante de Dubinin–Radushkevich

$k_d$  - Constante de equilíbrio de adsorção

$K_F$  - Constante de capacidade de adsorção de Freundlich

$K_L$  - Constante de Langmuir

$k_T$  - Constante relacionado à energia de ligação máxima de Temkin

MEV - Microscopia Eletrônica de varredura

m – Massa

n - Constante relacionada à heterogeneidade da superfície de Freundlich

PZ – Potencial zeta

$q_e$  - Capacidade de adsorção em equilíbrio

$q_t$  - Capacidade de adsorção no tempo

$q_s$  - Capacidade de saturação isotérmica teórica

$q_m$  - Capacidade máxima de adsorção

R% - Rendimento

R - Eficiência da remoção (%)

R - Constante Universal dos gases

$S_{BET}$  - Área superficial específica aparente pelo método BET

$S_{AM}^0$  - Área superficial do Azul de metileno

TG - Análise Termogravimétrica

T - Temperatura

t - Tempo

V - Volume

$\Delta G^\circ$  - Variação da Energia livre de Gibbs

$\Delta H^\circ$  - Variação da Entalpia

$\Delta S^\circ$  - Variação da Entropia

## CAPITULO 1 - INTRODUÇÃO GERAL

Os corpos hídricos sempre foram utilizados para o despejo sem tratamento de dejetos humanos e efluentes industriais, acarretando sua deterioração e má qualidade. O setor industrial é responsável por consumir grandes volumes de água e utilizar diversos compostos na fabricação de seus produtos (ADEKOGE; BELLO, 2015). Nesse contexto, destaca-se a indústria têxtil, a qual consome quase 200 L de água para fabricar 1 kg de tecido (YASEEN; SCHOLZ, 2019), incorporando também à produção dois terços de corantes produzidos no mundo (RANGABHASHIYAM; ANU; SELVARAJU, 2013). No seu processamento por via úmida, principalmente no tingimento, efluentes são descartados contendo elevada carga de insumos químicos que contribuem para as altas taxas da demanda química de oxigênio (DQO) e da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) (SHANKER; RANI; JASSAL, 2017; CROCE et al., 2017; YASEEN; SCHOLZ, 2019). Dentre os compostos existentes nos efluentes, enfatizam-se os corantes.

Os corantes têxteis são classificados de acordo com a fixação à fibra ou por sua fórmula estrutural (SHANKER; RANI; JASSAL, 2017). Devido à sua composição química, podem ser considerados carcinogênicos, mutagênicos e tóxicos. A presença nos corpos d'água impacta o processo de fotossíntese, reduz a oxigenação e pode causar microtoxicidade aos organismos aquáticos (RANGABHASHIYAM; ANU; SELVARAJU, 2013).

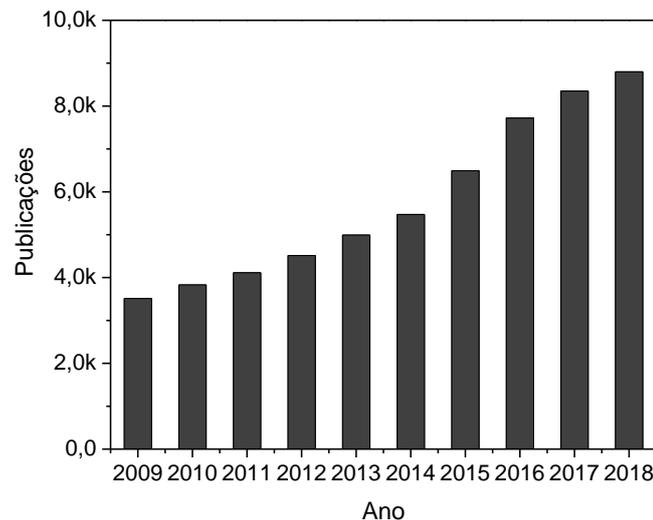
Para contornar esses problemas, existem técnicas para o tratamento dos efluentes, tais como: coagulação, oxidação, troca iônica, osmose reversa, separação por membranas, filtração, degradação anaeróbica, adsorção, entre outras (BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015). Em razão da composição das águas residuais, não existe uma técnica definida (YASEEN; SCHOLZ, 2019), porém o método de adsorção apresenta eficiência na remoção de uma variedade de poluentes, eliminando-os sem deixar traços a solução (RANGABHASHIYAM; ANU; SELVARAJU, 2013).

O método de adsorção baseia-se na utilização (normalmente) de um sólido (adsorvente) que na sua superfície concentra determinada substância, denominada de adsorvato, existente tanto em fluidos líquidos como gasosos (NASCIMENTO et al., 2014). Há diferentes tipos de adsorventes que podem ser empregados para o tratamento de águas residuais, tais como as zeólitas, a alumina, a sílica gel e o carvão ativado (GUPTA; SUHAS, 2009).

Entre os adsorventes mencionados, o carvão ativado (CA) é o mais antigo e usual em virtude da sua estrutura porosa e área superficial (GUPTA; SUHAS, 2009). Para obter essas

propriedades, a produção do CA pode ocorrer por ativação física ou química (ADEKOGE; BELLO, 2015; GISI et al., 2016). Entretanto, ainda que possua alta capacidade na remoção de diferentes compostos, o CA apresenta custo de produção e regeneração, já que, este adsorvente tem sua capacidade adsorvente exaurida com o tempo, e ao regenerá-lo, parte do carbono e porosidade são perdidos (GUPTA; SUHAS, 2009).

Dessa maneira, a busca por novos materiais adsorventes, bem como de novas fontes carbonáceas para produção do CA, com baixo custo, cresceu significativamente (Figura 1). Para exemplificar, pode-se citar as pesquisas que empregaram casca de pepino (SMITHA et al., 2017), casca de caju (SUBRAMANIAM; PONNUSAMY, 2015), resíduos de biomassa de sementes de girassol (BAYSAL et al., 2018), entre outras. Os estudos descreveram o potencial dessas matérias-primas para a produção de CA, exibindo valores elevados para área superficial específica, volume de poros e capacidade adsorvente.



**Figura 1** - Número de publicações relatadas com o termo “activated carbon” entre 2009 e 2018  
**Fonte:** WEB OF SCIENCE™, 2009-2018.

Há, também, pesquisas utilizando resíduos industriais como adsorventes devido à abundância e baixo custo (MO et al., 2018). Silva Filho et al. (2008) utilizaram o rejeito oriundo do processo produtivo da alumina, tratada termicamente para adsorção do corante Remazol Black B. Os autores constataram que o material adsorvente obteve uma eficiência de remoção de 70% do poluente. Matsubara e Coelho (2018) empregaram a cinza volante para remoção de fósforo em águas residuárias e alcançaram uma eficiência de remoção de 99% do fósforo no efluente natural.

Dessa maneira, pode-se destacar a *Coriandrum sativum* L. (CSL), conhecida como coentro, uma erva aromática cultivada amplamente no mundo e usada na culinária, medicina e

no setor industrial (MAHENDRA; BISHT, 2011; SHARMA; SHARMA, 2012) e também o resíduo de tubo de papelão (TP), material descartável empregado nas siderurgias como isolante térmico no sensor termopar do tipo S, como fontes precursoras para produção de adsorventes.

## **1.1 Objetivo Geral**

Este trabalho teve como objetivo a produção e caracterização de adsorventes provenientes da *Coriandrum sativum* L. e do tubo de papelão (resíduo da siderurgia). Além disso, buscou-se avaliar o potencial desses adsorventes para remoção de contaminante orgânico em meio aquoso, sendo o azul de metileno (AM) utilizado como corante modelo nos ensaios adsorptivos.

### **1.1.1 Objetivos Específicos**

Produzir os adsorventes a partir da *Coriandrum sativum* L. e do resíduo de tubo de papelão.

Caracterizar os materiais adsorventes através de diferentes técnicas.

Obter os parâmetros de otimização do processo de adsorção do AM pelos adsorventes produzidos, bem como os valores dos parâmetros dos modelos cinéticos;

Avaliar o comportamento de adsorção do AM por meio dos ajustes lineares dos dados experimentais aos modelos matemáticos de equilíbrio de adsorção.

## CAPÍTULO 2 – REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 Indústria Têxtil

O setor têxtil presente tanto em países desenvolvidos como em desenvolvimento tem por função suprir a demanda da população por produtos de vestuário e confecção. Estima-se que a produção alcance mais de 89 milhões de toneladas ao ano (YACOUT; HASSOUNA, 2016). Em toda sua cadeia produtiva é empregada várias etapas, entre estas, por via úmida, que utiliza grandes volumes de água e de insumos químicos, tais como: corantes têxteis, surfactantes, agentes tensoativos, sais inorgânicos e diversos aditivos (YASEEN; SCHOLZ, 2019; SHANKER; RANI; JASSAL, 2017). Por consequência, os efluentes são caracterizados por serem coloridos, com elevada temperatura, pH, turbidez, alta carga da demanda química de oxigênio (DQO) e da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) (CHICATTO et al., 2018; YASEEN; SCHOLZ, 2019).

As águas residuais têxteis por conterem diferentes compostos apresentam complexidade e diversidade química (DASGUPTA et al., 2015). Assim, o lançamento em corpos d'água com tratamento ineficiente/inexistente acarreta contaminação e poluição de rios, destruição da biota aquática, inibição da fotossíntese e redução de oxigênio dissolvido (RANGABHASHIYAM; ANU; SELVARAJU, 2013; WANASSI et al., 2017). Na saúde humana, devido à presença de metais, os impactos são intensificados, tais como: dermatite alérgica, náuseas, diarreia, anemia, vômitos, aumento da frequência cardíaca, icterícia, cianose, fibrose pulmonar, doenças cardiovasculares, doenças renais e câncer (SHANKER; RANI; JASSAL, 2017; ZHOU; ZHANG; CHENG, 2015). Além desses impactos, existe também a geração de resíduos sólidos e emissões atmosféricas que são descritas em diversas pesquisas.

Dadi et al. (2017) analisaram o impacto tanto ambiental como social de quatro indústrias têxteis, localizadas nas cidades de Gelan e Duken, pertencente à região de Oromia, na Etiópia. Os autores notaram que os efluentes têxteis com tratamento ineficiente/inexistente estavam sendo descartados em áreas abertas, próxima à população, e apresentavam níveis de DBO, DQO e de sólidos suspensos totais acima dos limites permitidos pela *Environmental Protection Authority* (EPA). Além disso, observaram a presença da *Escherichia coli* (bactéria presente em efluentes domésticos) nos efluentes. No que denota o aspecto social, as populações que residem aos arredores das fábricas relataram que já contraíram doenças estomacais e dermatite alérgica em razão do contato direto com as águas residuais coloridas e que muitos dos seus animais

também ficaram doentes após o contato. Ao final, os autores enfatizaram a necessidade por novos estudos com foco nos impactos desse setor industrial na saúde humana e no ambiente.

Queiroz et al. (2016) investigaram o tratamento de resíduos líquidos e sólidos de uma indústria têxtil, localizada na cidade de Alvinópolis, Minas Gerais, Brasil. Os dados sobre os resíduos sólidos foram analisados conforme a Resolução CONAMA 275/2001. Já os efluentes, conforme CONAMA 357/2005, CONAMA 430/2011 e a deliberação normativa conjunta COPAM-CERH-MG 01/2008. Os autores constataram que embora o efluente fosse tratado, ainda havia concentração elevada de alumínio dissolvido e de substâncias tensoativas. O lodo gerado era encaminhado ao processo de incineração. Para o diagnóstico dos resíduos sólidos, a empresa exibiu um inventário incompleto. Dessa maneira, foi sugerido pelos autores uma produção mais limpa (P+L) através da adoção das seguintes medidas: inserção de um processo oxidativo avançado, a adição de polieletrólitos ou polímero na etapa de coagulação, o reuso do efluente e aproveitamento da água da chuva, a melhoria na descrição do manejo dos resíduos sólidos e a avaliação da toxicidade do lodo para outras destinações.

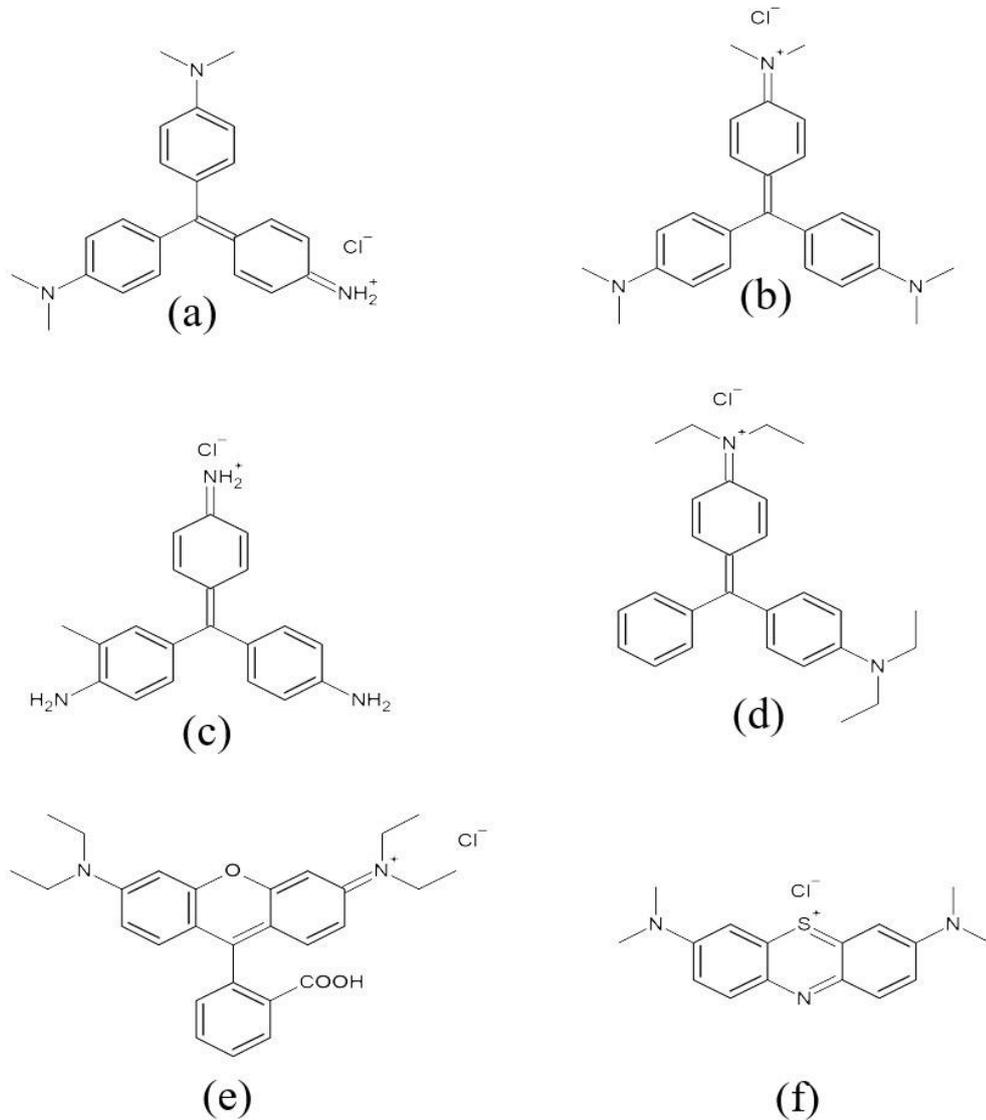
Nessa perspectiva, percebe-se a preocupação com o tratamento e descarte dos efluentes e resíduos sólidos gerados no setor têxtil, pois permeiam diversos malefícios à saúde humana, à fauna e à flora aquática. Por isso, a busca por alternativas de tratamento de modo a minimizar as perturbações no meio é fundamental.

### **2.1.1 Corantes**

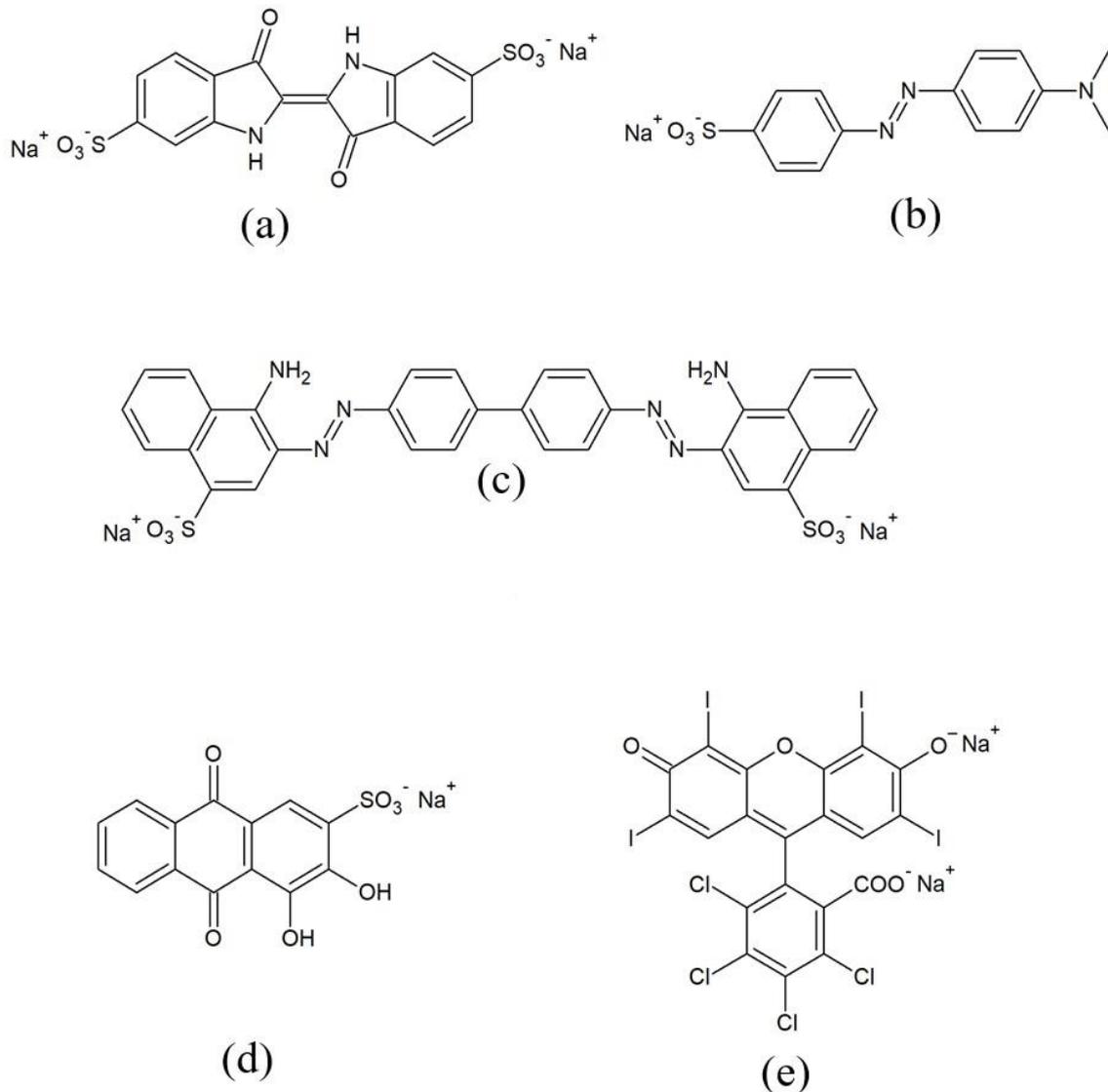
Entre as substâncias existentes nos efluentes têxteis, os corantes são os principais contaminantes. Estima-se que 80% dos pigmentos são perdidos durante a produção (SANTOS et al., 2019). Os corantes são constituídos de grupos cromóforos que ao absorverem os comprimentos de onda do espectro visível fornecem a cor. Outro grupo importante são os auxocromos que são responsáveis pela alteração do comprimento de onda absorvido pelos cromóforos, promovendo assim a intensidade da cor (SALLEH et al., 2011; MARTINS; SUCUPIRA; SUAREZ, 2015). Além disso, têm o papel de fixar o corante ao objeto receptor dos pigmentos, determinando sua natureza, podendo ser básica ou ácida (ADEKOGE; BELLO, 2015).

Os corantes são classificados pelo modo de fixação à fibra (reativos, diretos, à cuba, enxofre, ácidos, azoicos, básicos, branqueadores, dispersivo, pré-metalizado), pela sua estrutura

química (antraquinona, trimetilmetano, xanteno, nitro, quinolina, flatocianinas) (BERRADI et al., 2019), ou através de sua carga em meio aquoso, sendo catiônicos aqueles com cargas positivas e aniônicos aqueles com cargas negativas. Nas Figuras 1 e 2 são apresentados alguns exemplos de corantes catiônico e aniônico, respectivamente.



**Figura 1** - Fórmulas estruturais dos corantes catiônicos: (a) violeta de metila, (b) verde malaquita, (c) fucsina básica, (d) verde brilhante, (e) rodamina B, (f) azul de metileno



**Figura 2** – Fórmulas estruturais dos corantes aniônicos: a) índigo-carmim; b) alaranjado de metila; c) vermelho do congo; d) vermelho de alizarina S, e) rosa bengala

Devido à composição desses efluentes, a Resolução CONAMA N° 430/2011 regulamenta padrões, condições e diretrizes de lançamento das águas residuais no Brasil (BRASIL, 2011). Por isso, há necessidade das empresas em instalarem técnicas de tratamento de modo a atender às legislações vigentes e reduzir os impactos no ambiente. Na literatura, encontram-se vários métodos, tais como: processos físico-químicos (fotodegradação, ozônio, processo de oxidação avançada, processos eletroquímicos, separação de espuma, sonicação, adsorção, membrana, coagulação, floculação), processos biológicos (enzimas, leveduras, fungos, bactérias, algas) e processos combinados (físico-químicos e biológicos) (CHOUDRI;

BAAWAIN, 2016). Dentre esses, o método de adsorção é considerado eficaz na remoção de diferentes compostos existentes nos efluentes (SALLEH et al., 2011).

## 2.2 Adsorção

A adsorção é um processo de transferência de massa que utiliza a superfície de um sólido (adsorvente) para acumular substâncias (adsorvato) que estão presentes em fluido líquido ou gasoso. O tamanho da área superficial determina o desempenho da adsorção, pois quanto maior a área, melhor a capacidade de adsorver o material (GISI et al., 2016; CORDA; KINI, 2018). Assim, é fundamentada na alta porosidade e superfície. De acordo Vidal et al. (2014, p.16) diversos fatores podem interferir no processo, tais como “[...] área superficial, as propriedades do adsorvente e do adsorvato, a temperatura do sistema, natureza do solvente e o pH do meio”.

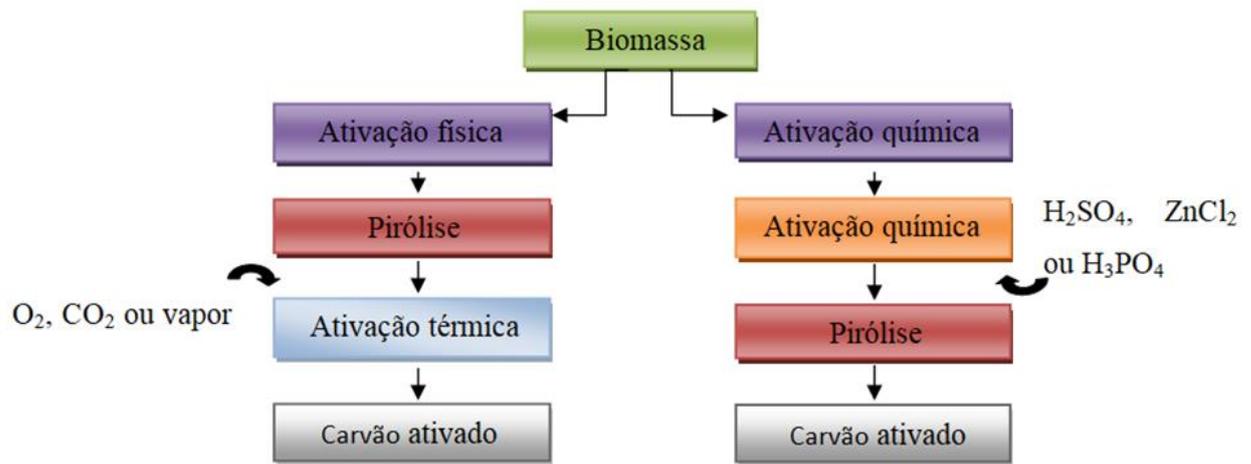
A intensidade entre adsorvato e adsorvente pode ser classificada em dois tipos: fisissorção e quimissorção. A primeira também denominada de adsorção física ocorre quando o adsorvato se une à superfície do adsorvente com ligações fracas, que pode ser atribuída às forças de Van der Waals. Já a adsorção química é atribuída à troca ou compartilhamento de elétrons entre o adsorvato e a superfície do adsorvente, de modo que ocorra formação ou quebra de moléculas, permitindo nova ligação química. Desse modo, pode ser considerada bem mais ‘forte’ que a fisissorção (ADEKOGE; BELLO, 2015; GISI et al., 2016). Outro aspecto considerável é que a fisissorção é não localizada, isto é, a substância pode se aderir em qualquer local da área superficial. Ao contrário da adsorção química, classificada como localizada, que permite que o adsorvato se ligue apenas aos sítios ativos presentes na área superficial (NASCIMENTO et al., 2014; ZHOU; ZHANG; CHENG, 2015).

Entre os adsorventes disponíveis, o carvão ativado (CA) é o mais usual. Esse material apresenta alto teor de carbono, porosidade e área superficial (CORDA; KINI, 2018). Várias matérias-primas podem ser transformadas em CA, tais como serragem de laranja (AZZAZ et al., 2017), casca de coco (AZAMAN et al., 2018), damasco (DJILANI et al., 2015), entre outras. Sua produção pode ser por ativação física ou química. Entre as aplicabilidades do CA está o tratamento de efluentes, purificação de água e gás (CORDA; KINI, 2018).

O CA é classificado de acordo com seu tamanho e forma, podendo ser: pulverizado (CAP), granular (CAG), extrudado ou peletizado. O CAP é um pó com tamanho  $< 0,18$  mm, aplicado normalmente no tratamento de líquidos. O CAG possui forma irregular e apresenta

tamanho entre 0,2 e 0,5 mm, utilizado principalmente na fase líquida e na remoção de gases. O extrudado e peletizado são oriundos da combinação de CA e de um termoplástico que, após a homogeneização, é fundido até obtenção de uma forma cilíndrica e de pastilha, respectivamente. Esses adsorventes são empregados no tratamento de gases por apresentarem baixa queda de pressão, baixo teor de poeira e alta resistência mecânica (RASHIDI; YUSUP, 2017; CANDIDO, 2019).

Dessa maneira, a produção do CA pode ocorrer por ativação física ou química, a qual (simplificadamente) pode ser dividida em duas etapas: ativação e pirólise. A ativação física ocorre por meio da carbonização da matéria-prima, em atmosfera inerte, com temperatura entre 400 e 850 °C. Posteriormente, é submetido à ativação térmica, etapa que se adicionam gases oxidantes, como O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e vapor. Já a realização da ativação química sucede da aplicação de um reagente, como o ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), cloreto de zinco (ZnCl<sub>2</sub>), ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) e hidróxido de sódio (NaOH) no agente precursor. Em sequência, ocorre o processo de pirólise com temperatura entre 400 e 850 °C (ADEKOGE; BELLO, 2015). Ao final, o CA é neutralizado a fim de remover as impurezas. Ressalta-se que a ativação química favorece a adsorção de moléculas menores devido ao tamanho e volume dos poros. Em contrapartida, a ativação física adsorve melhor partículas maiores (GISI et al., 2016; NASCIMENTO et al., 2014). A Figura 3 exibe o esquema para produção de CA através de biomassa.



**Figura 3** – Esquema para a produção do carvão ativado por ativação física e química

### 2.3 Fontes carbonáceas investigadas para produção de carvão ativado

Através da busca bibliográfica, observou-se um número considerável de pesquisas direcionadas à aplicação direta de resíduos agrícolas para o tratamento de efluentes (CHOI; YU, 2019; DAHRI; KOOH; LIM, 2015; PAVLOVIĆ et al., 2015; RAHMAT et al., 2016; REDDY; NIRMALA; ASHWINI, 2017). A escolha desses materiais ocorreu devido à sua abundância, renovabilidade, baixo custo, podendo assim, viabilizar a produção de adsorventes (BHATNAGAR; SILLANPÄÄ; WITEK-KROWIAK, 2015).

Os resíduos agrícolas são lignocelulósicos, constituídos de celulose, hemicelulose, lignina, extrativos, lipídios e hidrocarbonetos que contribuem para a sua massa molecular. A celulose, a hemicelulose e a lignina são os principais constituintes. A primeira, um polímero insolúvel em água e composto por anidroglicose, importante para a formação da parede celular da biomassa. A segunda, uma fibra alimentar, composta de diversos açúcares, encontrada em maior quantidade nas cascas e folhas. E por último, a lignina, um polímero do complexo aromático, com estrutura tridimensional responsável pela sustentação da planta, condução da água das raízes às folhas e proteção contra a degradação da biomassa (BHATNAGAR; SILLANPÄÄ; WITEK-KROWIAK, 2015; MALIK; JAIN; YADAV, 2017).

Na Tabela 1 são apresentados os valores máximos das áreas superficiais e das capacidades adsorptivas de carvões ativados derivados de resíduos agrícolas, entre os anos de 2015 e 2019. Nota-se a variação da área superficial, entre 1,86 e 1713 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e da capacidade de adsorção, entre 4,86 e 1365,10 mg g<sup>-1</sup>. O azul de metileno foi o adsorvato mais utilizado para os ensaios de adsorção, tal fato pode ser compreendido por ser considerado um corante modelo nos experimentos de remoção de poluentes em efluentes aquosos (RANGABHASHIYAM; ANU; SELVARAJU, 2013). Esses materiais são, portanto, alternativas atraentes para processos adsorptivos.

**Tabela 1** - Matérias-primas empregadas na produção do carvão ativado para a remoção de uma variedade de corantes

Matéria-prima	Ativação	Área superficial (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )**	Capacidade adsorvativa (mg g <sup>-1</sup> )**	Corante	Ref.
<i>Irvingia gabonenses</i>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e KOH	1,86	232,00	Rodamina B	INYINBOR; ADEKOLA; OLATUNJI, 2015
Casca de avelã	N <sub>2</sub>	124,35	3,79		KAYA; YILDIZ; CEYLAN, 2018
<b>Guariroba</b> ( <i>Syagrus oleracea</i> )	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> e KOH	N/I	893,78		SANTOS et al., 2019
<b>Cascas de sementes de Marula</b>	HCl e NaOH	N/I	33,00		EDOKPAYI; NDLOVU; ODIYO, 2019
<b>Castanha de Dão</b> ( <i>Ziziphus mauritiana</i> )	KOH e HCl	N/I	178,00	Azul de Metileno	REGTI et al., 2017
<b>Bambu</b>	Vapor e N <sub>2</sub>	734,00	53,40		HATA et al., 2016
<b>Serragem de Laranjeira</b>	NaOH	N/I	78,74		AZZAZ et al., 2017
<b>Resíduos de Pessegueiro</b>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1521,00	600,20		ÁLVAREZ- TORRELLAS et al., 2016
<b>Casca de Amendoim</b>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3,70	1250,00		ISLAM et al., 2019
<b>Casca de coco</b>	N/I	1118,74	78,11		AZAMAN et al., 2018
<b>Planta de Beladona</b>	ACS: H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	158,00	100,00	Verde Malaquita	RASHWAN et al., 2018
	AC-S/N: H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e HNO <sub>3</sub>	266,00	200,00		
	AC-S/A: (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> e H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	225,00	125,00		
<b>Carvalho</b>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> e HCl	1253,92	40,16	Vermelho congo	GHA SEMIAN; PALIZBAN, 2016
			78,74	Alaranjado de Metila	
<b>Abacate</b> ( <i>Persea americana</i> )	KOH	1593,00	625,00	Azul Básico 41	REGTI et al., 2017
<b>Melia azedarach</b>	HCl	N/I	12,92	Vermelho Reativo 141	NAJAFPOOR et al., 2016

Matéria-prima	Ativação	Área superficial (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )**	Capacidade adsorvativa (mg g <sup>-1</sup> )**	Corante	Ref.
Casca de abacate ( <i>Persea americana</i> )	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5,32	172,90	Vermelho procion	GEORGIN et al., 2018
	HNO <sub>3</sub>	8,45	182,70		
Quinoa ( <i>Chenopodium quinoa Willd</i> )	KOH e HCl	1713,00	759,39	Rodamina B	CHEN et al., 2018
			600,66	Violeta de Metila	
			561,72	Azul de Metileno	
			550,54	Alaranjado de Metila	
		1365,10	Verde Malaquita		
Casca de romã	HCl	N/I	39,55	Azure A	GEÇIBESLER; TOPRAK, 2017
Casca de uva	HCl	N/I	45,20		
Resíduos do fruto da <i>Rapaneas ferrugínea</i>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	464,00	69,00 e 33,00	Azul de Metileno	CHAHM; MARTINS; RODRIGUES, 2018
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	368,00	106,00 e 125,00	Violeta de Cristal	
Nozes de damasco	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	359,40	36,68	Azul de Metileno	DJILANI et al., 2015
	HNO <sub>3</sub>		32,25	Alaranjado de Metila	
Sementes de Groselha Indiana	NaHCO <sub>3</sub> e HNO <sub>3</sub>	N/I	11,91		HAMEED; MUTHIRULAN; SUNDARAM, 2017
Sementes de Jamelão			11,68	Cromotrópicos	
Sementes de Tamarindo			5,00		
Sementes de <i>Acacia sinuata</i>			4,86		

\*N/I = Não informado.

\*\* Valores máximos da área superficial e da capacidade de adsorção de cada estudo.

### 2.3.1 *Coriandrum sativum* L.

A *Coriandrum sativum* L., conhecida popularmente como coentro (Figura 4), é uma planta herbácea anual, da família Apiaceae, originária do Mediterrâneo (SILVA; DOMEÑO; DOMINGUES, 2020). Essa hortaliça é cultivada amplamente no mundo, principalmente nos países da Ásia, da América do Sul, norte da África e Europa (SILVA et al., 2018). A Índia é considerada a principal produtora, consumidora e exportadora (BHAT et al., 2014).



**Figura 4** – Planta de coentro (*Coriandrum sativum* L.)

No Brasil, o seu cultivo iniciou após a chegada dos portugueses (MELO et al., 2009) e se difundiu nas regiões norte e nordeste por apresentar fatores climáticos favoráveis ao plantio durante todo o ano (SILVA; COELHO JÚNIOR; SANTOS, 2012). Clima quente e solo com pH próximo a 6 são condições necessárias para o seu desenvolvimento (REIS; LOPES, 2016).

O coentro é uma erva ereta aromática com raiz axial com altura variando entre 20 a 60 cm e ciclo de 30 a 60 dias (SHARMA; SHARMA, 2012). As folhas possuem coloração esverdeada, pinadas e alternadas, sendo as superiores finas e divididas, em contrapartida, as inferiores são largas e indivisas (VAZ; JORGE, 2007; MANDAL; MANDAL, 2015). As flores são menores, hermafroditas, protândricas, com coloração rosa ou branca e organizadas em umbelas (DINIZ, 2012; SHARMA; SHARMA, 2012). O fruto é ovoide, globoso e seco, coloração marrom, com diâmetro variando de 1,5 a 5,0 mm, composto por dois mericarpos na maturidade (VAZ; JORGE, 2007; MANDAL; MANDAL, 2015; DINIZ, 2012).

Na composição química do *C. sativum* há presença de carboidratos, proteínas, vitaminas, minerais, fibras e gorduras (SHARMA; SHARMA, 2012). Segundo Mahendra e Bisht (2011), existem cerca de 81 compostos no óleo essencial extraído de suas folhas. Nos

frutos também são encontrados óleo graxo, óleo essencial, proteína, gordura, fibras e cinzas (SHARMA; SHARMA, 2012). A obtenção do óleo através das sementes é rica em linalol (cerca de 70%) (MAHENDRA; BISHT, 2011). Já as propriedades biológicas estão relacionadas à ação anti-inflamatória, hipoglicemiante, antimutagenicidade, imunomoduladora, anticancerígena, analgésica, diurética, antioxidante, anticonvulsivo, anti-helmíntica, antimicrobiana, ansiolítica, entre outras (MAHENDRA; BISHT, 2011; SILVA; DOMEÑO; DOMINGUES, 2020).

Essa erva é usada tradicionalmente na preparação de pratos típicos no norte e nordeste brasileiro (SILVA; COELHO JÚNIOR; SANTOS, 2012) e também em sopas, molhos, pães, condimentos, ração animal, perfumaria, aromatizante na indústria de cerveja e tabaco, oleorresina e óleo essencial (SHARMA; SHARMA, 2012; WEI et al., 2019; SAHIB et al., 2013; TAQUI et al., 2019).

Além disso, pesquisas demonstraram seu potencial como inibidor para controle de corrosão de alumínio e aço carbono, respectivamente (PRABHU; RAO, 2013; AL-SENANI; AL-SAEEDI; AL-MUFARIJ, 2016). Também como bioissorvente na remoção de mercúrio, cádmio, zinco, cobre, chumbo e azul de metileno (KARUNASAGAR et al., 2005; RAO; KASHIFUDDIN, 2012; KADIRI et al., 2018; LASKAR; ALI; SIDDIQUI, 2016; KADIRI et al., 2018; MARTIN et al., 2020).

#### **2.4 Resíduo da siderurgia para produção de adsorvente**

Além dos materiais carbonáceos descritos acima, há uma variedade de matérias-primas que podem ser consideradas fontes alternativas para produção de adsorvente, por exemplo, resíduos derivados do processo de fabricação do aço pelos setores siderúrgicos.

A siderurgia é regida pelas etapas de preparação da carga, redução, refino, lingotamento e laminação (LOBATO, 2014). Nas usinas integradas, utiliza-se como matéria-prima o ferro primário, sendo processado em todas as etapas. Nos altos-fornos obtém-se o ferro-gusa que é posteriormente convertido em aço. Já a semi-integrada não há necessidade da redução, usa-se a sucata ferrosa, a qual é convertida em aço através de fornos elétricos a arco (MOURÃO et al., 2007). Assim, têm como produtos: tarugos, blocos, tiras finas, placas e placas finas (SILVA et al., 2015).

Segundo Mourão et al. (2007) os resíduos sólidos das siderurgias podem ser classificados em carboquímicos: produzidos na obtenção do coque; recicláveis (com teor de

ferro, sendo poeira e lamas oriundas do alto-forno e da aciaria); escórias geradas na aciaria e alto-forno. De acordo com o Relatório de Sustentabilidade (2018) do Instituto Aço Brasil, para cada tonelada de aço produzido em 2017 foram originados 670 kg de resíduos. Dentre os principais estão a escória de aciaria, pó, finos, lamas, entre outros.

#### 2.4.1 Tubo de papelão

O tubete ou tubo de papelão (Figura 5) é um cilindro oco composto, principalmente, de *kraft* reciclado (SALADO, 2006; PICCOLI, 2013). No seu processo, a matéria-prima é adquirida no formato de rolos ou bobinas e depositada no porta-bobina. Em sequência, é tracionada para o coleiro principal, responsável pela aplicação do adesivo de base vegetal. O papel já impregnado passa por um eixo que molda o diâmetro interno e por um sistema de corte que define o comprimento de cada tubete. (CARDOSO et al., 2012; PICCOLI, 2013). De acordo com a empresa Tubominas Indústria de Embalagens (S/D), os tubos apresentam dimensões a partir de 20 mm de comprimento, 25 mm de diâmetro e de 2,5 mm de espessura. São empregados em diferentes segmentos industriais, como na construção civil, têxtil, plásticos, pirotécnicos e nas siderúrgicas. Nessa última, são usados como isoladores térmicos em sensor termopar.



**Figura 5** – Resíduo de tubo de papelão

Na etapa de lingotamento contínuo, o controle da temperatura do aço líquido no distribuidor é realizado através do sensor termopar. Segundo a ABNT NBR 12771:1999 que estabelece a tabela de referência de termopares, sendo regulamentadas sete categorias de

termopares, todos denominados por letras, sendo: R, S, B, J, T, E, K e N. Cada um possui faixa de temperatura e materiais constituintes definidos. Esses sensores são baseados no efeito *Seebeck*, que é a diferença de potencial provocado pela junção de dois metais distintos com temperaturas diferentes (SILVA, 2007).

Usualmente, na siderurgia utiliza-se o termopar de platina do tipo S (10% Pt/Rh e Pt) (BARBOSA; SUDA; MARTINS, 2007). Para medição do aço líquido acopla-se na extremidade do termopar o tubo de papelão, material descartável usado para o isolamento térmico (EMT, 2015). De acordo com a empresa ITALTERM (S/D), o termopar descartável de imersão do tipo S é composto por capa de proteção, tubo de quartzo com termopar, contato universal, tubo de papelão e contato italterm. Na literatura não foi encontrado informações a respeito da quantidade de tubos de papelão descartado pela siderurgia.

## REFERÊNCIAS

- ADEKOGE, K. A.; BELLO, O. S. Dye sequestration using agricultural wastes as adsorbents. **Water Resources and Industry**, Holanda, vol. 12, p. 8-24, 2015.
- ÁLVAREZ-TORRELLAS, S.; OVEJERO, G.; GARCÍA-LOVERA, R.; RODRÍGUEZ, A.; GARCÍA, J. Synthesis of a mesoporous carbon from peach stones for adsorption of basic dyes from wastewater: kinetics, modeling, and thermodynamic studies. **Clean Technologies and Environmental Policy**, Alemanha, v. 18, n. 4, p. 1085–1096, 2016.
- AL-SENANI, G. M.; AL-SAEEDI, S. I.; AL-MUFARIJ, R. S. *Coriandrum sativum* leaves extract (CSL) as an eco-friendly green inhibitor for corrosion of carbon steel in acidic media. **Journal of Materials and Environmental Science**, Marrocos, v. 7, n. 7, p. 2240-2251, 2016.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 12771:1999** Tabelas de Referência. Rio de Janeiro: ABNT, 1999.
- AZZAZ, A. A.; JELLALI, S.; AKROUT, H.; ASSADI, A. A.; BOUSSELMI, L. Optimization of a cationic dye removal by a chemically modified agriculture by-product using response surface methodology: biomasses characterization and adsorption properties. **Environmental Science and Pollution Research**, Alemanha, v. 24, n. 11, p. 9831–9846, 2017.
- AZAMAN, S. A.H.; AFANDI, A.; HAMEED, B. H.; MOHD DIN, A. T. Removal of malachite green from aqueous phase using coconut shell activated carbon: adsorption, desorption, and reusability studies. **Journal of Applied Science and Engineering**, Tawain, v. 21, n. 3, p. 317-330, 2018.

BARBOSA, JR.; SUDA, A. Y.; MARTINS, F. C. Medição contínua de temperatura do aço líquido no distribuidor utilizando pirômetro infravermelho de fibra óptica. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, São Paulo, v. 3, n. 3, p. 58-62, 2007.

BERRADI, M.; HSISSOU, R.; KHUDHAIR, M.; ASSOANG, M.; CHERKAOUI, O.; BACHIRI, A. E.; HARFI, A. E. Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs. **Heliyon**, Londres, v. 5, n. 11, p. e02711, 2019.

BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M.; WITEK-KROWIAK, A. Agricultural waste peels as versatile biomass for water purification – A review. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 270, p. 244-271, 2015.

BHAT, S.; KAUSHAL, P.; KAUR, M.; SHARMA, H. K. Coriander (*Coriandrum sativum* L.): processing, nutritional and functional aspects. **African Journal of Plant Science**, Nigéria, v. 8, n. 1, p. 25-33, 2014.

BRASIL. **Resolução nº 430, de 13 de maio 2011**. Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acesso em: 13 jul. 2019.

BRILLAS, E.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. **Applied Catalysis B: Environmental**, Holanda, v. 166-167, p. 603-643, 2015.

CANDIDO, N. R. **Produção e caracterização de carvões de eucaliptos ativados fisicamente com CO<sub>2</sub> ou gás da carbonização**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2019.

CARDOSO, M. T.; CARNEIRO, A. C. O.; OLIVEIRA, R. C.; CARVALHO, A. M. M. L.; JÚNIOR, W. P.; MARTINS, M. C. SANTOS, R. C.; SILVA, J. C. Propriedades físicas e mecânicas de papéis reciclados utilizados para fabricação de tubetes. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 22, n. 2, p. 403-411, 2012.

CHAHM, T.; MARTINS, B. A.; RODRIGUES, C. A. Adsorption of methylene blue and crystal violet on low-cost adsorbent: waste fruits of *Rapanea ferruginea* (ethanol-treated and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-treated). **Environmental Earth Sciences**, Heidelberg, v. 77, n. 13, p. 508-522, 2018.

CHEN, S.; TANG, S.; SUN, Y.; WANG, G.; CHEN, H.; YU, X.; SU, Y.; CHEN, G. Preparation of a highly porous carbon material based on quinoa husk and its application for removal of dyes by adsorption. **Materials**, Basel, v. 11, n. 8, p. 1407-1060, 2018.

CHICATTO, J. A.; NUNES, H. C. A.; GONÇALVES, M. J.; HELM, C. V.; VAZ, D. A.; TAVAREZ, L. B. B. Strategies for decolorization of textile industry effluents by whiterot-fungi with peach palm residue. **Acta Scientiarum. Technology**, Maringá, v. 40, n. 1, p. e35610, 2018.

CHOI, H-J.; YU, S-W. Biosorption of methylene blue from aqueous solution by agricultural bioadsorbent corncob. **Environmental Engineering Research**, República da Coreia, v. 24, n. 1, p. 99-106, 2019.

CHOUDRI, B. S.; BAAWAIN, M. Textiles. **Water Environment Research**, Alexandria, v. 87, n. 10, p. 1433-1445, 2016.

CORDA, N. C.; KINI, M. S. A Review on Adsorption of Cationic Dyes using Activated Carbon. *In*: INTERNATIONAL CONFERENCE ON RESEARCH IN MECHANICAL ENGINEERING SCIENCES, 2017, Manipal. **Anais [..]**. Manipal: **MATEC Web of Conferences**, v. 144, p. 02022, 2018.

CROCE, R.; CINÀ, F.; LOMBARDO, A.; CRISPEYN, G.; CAPPELLI, C. I.; VIAN, M.; MAIORANA, S.; BENFENATI, E.; BADERNA, D. Aquatic toxicity of several textile dye formulations: Acute and chronic assays with *Daphnia magna* and *Raphidocelis subcapitata*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, Nova York, v. 144, p. 79-87, 2017.

DADI, D.; STELMACHER, T.; SENBETA, F.; PASSEL, S. V.; AZZADI, H. Environmental and health impacts of effluents from textile industries in Ethiopia: the case of Gelan and Dukem, Oromia Regional State. **Environmental Monitoring and Assessment**, Dordrecht, v. 189, n. 1, p. 1-30, 2017.

DAHRI, M. K.; KOOH, M. R. R.; LIM, L. B. L. Application of *Casuarina equisetifolia* needle for the removal of methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution. **Alexandria Engineering Journal**, Alexandria, v. 54, n. 4, p. 1253-1263, 2015.

DASGUPTA, J.; SIKDER, J.; CHAKRABORTY, S.; CURCIO, S.; DRIOLI, E. Remediation of textile effluents by membrane based treatment techniques: A state of the art review. **Journal of Environmental Management**, Londres, v. 147, p. 55-72, 2015.

DINIZ, G. M. M. **Resistência do coentro (*Coriandrum sativum* L.) a *Meloidogyne incognita* (Raças 1 e 3) e *Meloidogyne javanica***. 2012. Dissertação (Mestrado em Melhoramento genético de plantas) – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Pernambuco, 2009.

DJILANI, C.; ZAGHDOUDI, R.; DJAZI, F.; BOUCHEKIMA, B.; LALLAM, A.; MODARRESSI, A.; ROGALSKI, M. Adsorption of dyes on activated carbon prepared from apricot stones and commercial activated carbon. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, Tawain, v. 53, p. 112-121, 2015.

EDOKPAYI, J. N.; NDLOVU, S. S.; ODIYO, J. O. Characterization of pulverized *Marula* seed husk and its potential for the sequestration of methylene blue from aqueous solution. **BMC Chemistry**, Suíça, v. 13, n. 10, p. 1-14, 2019.

EMT. Ecil Met Tec. **Sensores de temperatura descartáveis para metais líquidos Termotip®**. 2005. Disponível em: <http://www.ecilmettec.com.br/upload/produto/pdf/1441827584.pdf>. Acesso em: 01 mai. 2020.

GEÇİBESLER, İ. H.; TOPRAK, M. Azure A Removal from Aqueous System Using Natural and Modified (Grape Stalk and Pomegranate Peel) Adsorbents. **Proceedings of the National Academy of Sciences, India Section A: Physical Sciences**, Allahabad, v. 87, n. 2, p. 171-179, 2017.

GEORGIN, J.; MARQUES, B. S.; SALLA, J. S.; FOLETTTO, E. L.; ALLASIA, D.; DOTTO, G. L. Removal of Procion Red dye from colored effluents using H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-/HNO<sub>3</sub> treated avocado shells (*Persea americana*) as adsorbent. **Environmental Science and Pollution Research**, Alemanha, v. 25, n. 7, p. 6429-6442, 2018.

GHASEMIAN, E.; PALIZBAN, Z. Comparisons of azo dye adsorptions onto activated carbon and silicon carbide nanoparticles loaded on activated carbon. **International Journal of Environmental Science and Technology**, Teerã, v. 13, n. 2, p. 501-512, 2016.

GISI, D. S.; LOFRANO, G., GRASSI, M.; NOTARMICOLA, M. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. **Sustainable Materials and Technologies**, Holanda, v. 9, p. 10-40, 2016.

GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. **Journal of Environmental Management**, Londres, v. 90, n. 8, p. 2313-2342, 2009.

HAMEED, K. S.; MUTHIRULAN, P.; SUNDARAM, M. M. Adsorption of chromotrope dye onto activated carbons obtained from the seeds of various plants: Equilibrium and kinetics studies. **Arabian Journal of Chemistry**, Cairo, v. 10, n. 2, p. S2225-S2233, 2017.

HATA, M.; AMANO, Y.; THIRAVETYAN, P.; MACHIDA, M. Preparation of Bamboo Chars and Bamboo Activated Carbons to Remove Color and COD from Ink Wastewater. **Water Environment Research**, Alexandria, v. 88, p. 87-96, 2016.

IABR. Instituto Aço Brasil. **Relatório de Sustentabilidade 2018**. Disponível em: <https://www.acobrasil.org.br/sustentabilidade/>. Acesso em: 05 fev. 2020.

INYINBOR, A. A; ADEKOLA, F. A.; OLATUNJI, G. A. Adsorption of Rhodamine B Dye from Aqueous Solution on *Irvingia gabonensis* Biomass: Kinetics and Thermodynamics Studies. **South African Chemical Institute**, Pretoria, v. 68, p. 115-125, 2015.

ISLAM, M. T.; HYDER, A. G.; SAENZ-ARANA, R.; HERNANDEZ, C.; GUINTO, T.; AHSAN, M. A.; ALVARADO-TENORIO, B.; NOVERON, J. C. Removal of methylene blue and tetracycline from water using peanut shell derived adsorbent prepared by sulfuric acid reflux. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Holanda, v. 7, n. 1, p. 102816, 2019.

ITALTERM. **ITALTEMP S**. Disponível em: <http://www.italterm.com/item.php?prod=7>. Acesso em: 12 jan. 2020.

KADIRI, L.; OUASS, A.; ESSAADAOU, Y.; RIFI, E. H.; LEBKIRI, I. *Coriandrum Sativum* seeds as a green low-cost biosorbent for methylene blue dye removal from aqueous solution:

spectroscopic, kinetic and thermodynamic studies. **Mediterranean Journal of Chemistry**, Marrocos, v. 7, n. 3, p. 204-2016, 2018.

KADIRI, L.; LEBKIRI, A.; RIFI, E. H.; OUASS, A.; ESSAADAOU, Y.; LEBKIRI, I.; HAMAD, H. Kinetic studies of adsorption of Cu (II) from aqueous solution by coriander seeds (*Coriandrum Sativum*). In: THE SIXTH INTERNATIONAL CONGRESS “WATER, WASTE AND ENVIRONMENT”, 2017, Marrocos. **Anais** [...]. Marrocos: E3S Web of Conferences, v. 37, p. 1-7, 2018.

KARUNASAGAR, D.; BALARAMA KRISHNA, M. V.; RAO, S. V.; ARUNACHALAM, J. Removal and preconcentration of inorganic and methyl mercury from aqueous media using a sorbent prepared from the plant *Coriandrum sativum*. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdã, v. 118, n. 1-3, p. 133-139, 2005.

KAYA, N.; YILDIZ, Z.; CEYLAN, S. Preparation and characterisation of biochar from hazelnut shell and its adsorption properties for methylene blue dye. **Politeknik Dergisi**, Ancara, v. 21, n. 4, p. 765-776, 2018.

LASKAR, M. A.; ALI, S. K.; SIDDIQUI, S. The potential of *Coriandrum Sativum* L. seeds in the remediation of waste water. **International Journal of Advanced Science and Technology**, Austrália, v. 86, p. 41-50, 2016.

LOBATO, N. C. C. **Gerenciamento de resíduos sólidos da indústria siderúrgica**. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

MAHENDRA, P; BISHT S. *Coriandrum sativum*: A daily use spice with great medicinal effect. **Pharmacognosy Journal**, Bangalore, v. 3, n. 21, p. 84-88, 2011.

MALIK, D. S.; JAIN, C. K.; YADAV, A. K. Removal of heavy metals from emerging cellulosic low-cost adsorbents: a review. **Applied Water Science**, Alemanha, v. 7, n. 5, p. 2113–2136, 2017.

MANDAL, S.; MANDAL, M. Coriander (*Coriandrum sativum* L.) essential oil: Chemistry and biological activity. **Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine**, Amsterdã, v. 5, n. 6, p. 421-428, 2015.

MARTINS, G. B. C.; SUCUPIRA, R. R.; SUAREZ, P. A. Z. A Química e as Cores. **Revista Virtual de Química**, Nitéroí, v. 7, n. 4, p. 1508-1534, 2015.

MARTIN, N.; HARUN, M.; NGA’NGA’, M.; GERALD, M. Using cilantro (*Coriandrum Sativum*) to remove cadmium from contaminated water. **World Environment**, Rosemead, v. 10, n. 1, p. 1-9, 2020.

MATSUBARA, M. E.; COELHO, L. H. G. Avaliação do uso de cinzas volantes como tecnologia de baixo custo para remoção de fósforo no tratamento de águas residuais. **Revista Ambiente & Água**, Taubaté, v. 13, n. 3, p. e2166, 2018.

MELO, R. A.; MENEZES, D.; RESENDE, L. V.; WANDERLEY JÚNIOR, L. J. G.; SANTOS V. F.; MESQUITA, J. C. P.; MAGALHÃES, A. G. Variabilidade genética em progênies de meios-irmãos de coentro. **Horticultura Brasileira**, Brasília, v. 27, n. 3, p. 325-329, 2009.

MO, J.; YANG, Q.; ZHANG, N.; ZHANG, W.; ZHENG, Y.; ZHANG, Z. A review on agro-industrial waste (AIW) derived adsorbents for water and wastewater treatment. **Journal of Environmental Management**, Londres, v. 227, p. 395-405, 2018.

MOURÃO, M. B.; YOKOJI, A.; MALYNOWSKYJ, A.; LEANDRO, C. A. S.; TAKANO, C.; QUITES, E. E. C.; GENTILE, E. F.; SILVA, G. F. B. L.; BOLOTA, J. B.; GONÇALVES, M.; FACO, R. J. **Introdução a siderurgia**. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2007.

NAJAFPOOR, A.; ALIDADI, H.; ESMAEILI, H.; HADILOU, T.; DOLATABADI, M.; HOSSEINZADEH, A.; DAVOUDI, M. Optimization of anionic dye adsorption onto Melia azedarach sawdust in aqueous solutions: effect of calcium cations. **Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering**, Reino Unido, v. 11, n. 2, p. 258–270, 2016.

NASCIMENTO, R.F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

PAVLOVIĆ, M. D.; NIKOLIĆ, I. R.; MILUTINOVIĆ, M. D.; DIMITRIJEVIĆ-BRANKOVIĆ, S. I.; ŠILER-MARINKOVIĆ, S. S.; ANTONOVIĆ, D. G. Plant waste materials from restaurants as the adsorbents for dyes. **Hemijaska industrija**, Servia, v. 69, n. 6, p. 667-677, 2015.

PICCOLI, M. **Reutilização de tubos de papelão: estudo de parâmetros técnicos visando aplicação no design de produtos**. 2013. Dissertação (Mestrado em Design) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

PRABHU, D.; RAO, P. *Coriandrum sativum* L. - A novel green inhibitor for the corrosion inhibition of aluminium in 1.0 M phosphoric acid solution. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Holanda, v. 1, n. 4, p. 676-683, 2013.

QUEIROZ, M. T. A.; LIMA, L. R. P.; ALVIM, L. B.; LEÃO, M. M. D.; AMORIM, C. C. Gestão de resíduos da indústria têxtil e sua relação com a qualidade da água: estudo de caso. **Iberoamerican Journal of Industrial Engineering**, Florianópolis, v. 8, n. 15, p. 114-135, 2016.

RAHMAT, N. A.; ALI, A. A.; SALMIATI; HUSSAIN, N.; MUHAMAD, M. S.; KRISTANTI, R. A.; HADIBARATA, T. Removal of Remazol Brilliant Blue R from Aqueous Solution by Adsorption Using Pineapple Leaf Powder and Lime Peel Powder. **Water, Air & Soil Pollution**, Dordrecht, v. 227, n. 4, p. 105-116, 2016.

RANGABHASHIYAM, S.; ANU, N; SELVARAJU, N. Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Holanda, vol. 1, n. 4, p. 629-641, 2013.

RAO, R. A. K.; KASHIFUDDIN, M. Adsorption properties of coriander seed powder (*Coriandrum sativum*): Extraction and pre-concentration of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) ions from aqueous solution. **Adsorption Science & Technology**, Reino Unido, v. 30, n. 2, p. 127-146, 2012.

RASHWAN, W. E.; EL-NABARAWY, T.; ABOELENEIN, R. M.; FATHY, N. A. Effect of Chemical Oxidation on the Adsorption Properties of Cationic Dye on Activated Carbons Prepared from Locally *Atropa belladonna*. **Egyptian Journal of Chemistry**, Cairo, v. 61, n. 3, p. 517-530, 2018.

REDDY, M. C. S.; NIRMALA, V.; ASHWINI, C. Bengal gram seed husk as an adsorbent for the removal of dye from aqueous solutions – batch studies. **Arabian Journal of Chemistry**, Cairo, v. 10, suplemento 2, p. S2554-S2566, 2017.

REGTI, A.; LAAMARI, M. R.; STIRIBA, S-E.; EL HADDAD, M. The potential use of activated carbon prepared from *Ziziphus* species for removing dyes from waste waters. **Applied Water Science**, Alemanha, v. 7, n. 7, p. 4099–4108, 2017.

REGTI, A.; LAAMARI, M. R.; STIRIBA, S-E.; EL HADDAD, M. Removal of Basic Blue 41 dyes using *Persea americana*-activated carbon prepared by phosphoric acid action. **International Journal of Industrial Chemistry**, Irã, v. 8, n. 2, p. 187–195, 2017.

REIS, A.; LOPES, C. A. **Doenças do Coentro no Brasil**. Brasília, DF: Embrapa Hortaliças, 2016. p. 1-5. (Embrapa Hortaliças. Circular Técnica, 157) Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/1066501/doencas-do-coentro-no-brasil>. Acesso em: 18 ago. 2020.

SAHIB, N. G.; ANWAR, F; GILANI, A-H; HAMID, A. A.; SAARI, N.; ALKHARFY, K. M. Coriander (*Coriandrum sativum* L.): A Potential Source of High-Value Components for Functional Foods and Nutraceuticals- A Review. **Phytotherapy Research**, Londres, v. 27, n. 10, p. 1439-1456, 2013.

SALADO, G. C. **Construindo com tubos de papelão: Um estudo da tecnologia desenvolvida por Shigeru Ban**. 2006. Dissertação (Mestrado em Arquitetura e Urbanismos) – Escola de Engenharia São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

SALLEH, M. A. M.; MAHMOUD, D. K.; KARIM, W. A. W. A.; IDRIS, A. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. **Desalination**, Amsterdã, v. 280, n. 1-3, p. 1-13, 2011.

SANTOS, R. F.; RAMLOW, H.; DOLZAN, N.; MACHADO, R. A. F.; AGUIAR, C. R. L.; MARANGONI, C. Influence of different textile fibers on characterization of dyeing wastewater and final effluent. **Environmental Monitoring and Assessment**, Dordrecht, v. 190, n. 11, p. 693-705, 2019.

SANTOS, K. J. L.; SANTOS, G. E. S.; SÁ, Í. M. G. L.; CARVALHO, S. H. V.; SOLETTI, J. I.; MEILI, L.; DUARTE, J. L. S.; BISPO, M. D.; DOTTO, G. L. Syagrus oleracea-activated

carbon prepared by vacuum pyrolysis for methylene blue adsorption. **Environmental Science and Pollution Research**, Alemanha, v. 26, n. 16, p. 16470–16481, 2019.

SHANKER, U.; RANI, M.; JASSAL, V. Degradation of hazardous organic dyes in water by nanomaterials. **Environmental Chemistry Letters**, Alemanha, v. 15, n. 4, p. 623-642, 2017

SHARMA, M. M.; SHARMA, R. K. Coriander. *In*: PETER, K. **Handbook of Herbs and Spices**. 2. ed. Woodhead Publishing Series em Food Science, Technology and Nutrition, 2012, p. 216-249.

SILVA, J. A. **Análise Térmica na Solidificação de Ferros Fundidos Cinzentos Hipoeutéticos**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade do Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

SILVA FILHO, E. B.; ALVES, M. C. M.; MOTTA, M.; OLIVEIRA, E. A. C.; JUNIOR, W. B. Estudo sobre a utilização da lama vermelha para a remoção de corantes em efluentes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 5, p. 985-989, 2008.

SILVA, M. A. D.; COELHO JÚNIOR, L. F.; SANTOS, A. P. Vigor de sementes de coentro (*Coriandrum sativum* L.) provenientes de sistemas orgânico e convencional. **Revista brasileira de plantas medicinais**, Botucatu, v. 14, n. spe, p. 192-196, 2012.

SILVA, F. D. A. **Otimização da qualidade no lingotamento contínuo de tarugos através da utilização de modelos matemáticos**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal de Pernambuco, Pernambuco, 2015.

SILVA, V. P. R.; SOUSA, I. F.; TAVARES, A. L.; SILVA, T. G. F.; SILVA, B. B.; HOLANDA, R. M.; BRITO, J. I. B.; BRAGA, C. C.; SOUZA, E. P.; SILVA, M. T. Evapotranspiration, crop coefficient and water use efficiency of coriander grown in tropical environment. **Horticultura Brasileira**, Brasília, v. 36, n. 4, p. 446-452, 2018.

SILVA, F.; DOMEÑO, C.; DOMINGUES, F. C. *Coriandrum sativum* L.: Characterization, biological activities, and applications. *In*: PREEDY, V. R.; WATSON, R. R. **Nuts and Seeds in Health and Disease Prevention**. 2. ed. Academic Press, 2020. p. 497-519.

SMITHA, T.; SANTHI, T.; PRASAD, A. L.; MANONMANI, S. Cucumis sativus used as adsorbent for the removal of dyes from aqueous solution. **Arabian Journal of Chemistry**, Cairo, v. 10, suplemento 1, p. S244–S251, 2017.

SUBRAMANIAM, R.; PONNUSAMY, K. S. Novel adsorbent from agricultural waste (cashew NUT shell) for methylene blue dye removal: Optimization by response surface methodology. **Water Resources and Industry**, Holanda, v. 11, p. 64-70, 2015.

VAZ, A. P. A.; JORGE, M. H. A. **Coentro**. Brasília, DF: Embrapa Pantanal, 2017, p.1. Disponível em:

<http://www.bdpa.cnptia.embrapa.br/consulta/busca?b=ad&id=786568&biblioteca=vazio&busca=786568&qFacets=786568&sort=&paginacao=t&paginaAtual=1>. Acesso em: 16 ago. 2020.

VIDAL, C. B.; LIMA, A. C. A.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C.; NASCIMENTO, R. F. Cinética de Adsorção. *In*: NASCIMENTO, R.F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014, p. 51-65.

TAQUI, S. N.; YAHYA R.; HASSAN, A.; KHANUM F.; SYED, A. A. Valorization of Nutraceutical Industrial Coriander Seed Spent by the Process of Sustainable Adsorption System of Acid Black 52 from Aqueous Solution. **International Journal of Environmental Research**, Teerã, v. 13, n. 4, p. 639-659, 2019.

TUBOMINAS - Tubominas Indústria de Embalagens.  **Tubetes e tubos de papelão para controle térmico em siderúrgicas** Disponível em: <https://www.tubominas.com.br/tubetes-e-tubos-de-papelao-para-controle-termico-em-siderurgicas/>. Acesso em: 10 jan. 2020.

YACOUT, D. M. M.; HASSOUNA, M. S. Identifying potential environmental impacts of waste handling strategies in textile industry. **Environmental Monitoring and Assessment**, Dordrecht, v. 188, n. 8, p. 445-457, 2016.

YASEEN, D. A.; SCHOLZ, M. Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. **International Journal of Environmental Science and Technology**, Teerã, v. 16, n. 2, p. 1193–1226, 2019.

WANASSI, B.; HARIZ, I. B.; GHIMBEU, C. M.; VAULOT, C.; HASSEM, M. B.; JEGUIRIM, M. Carbonaceous adsorbents derived from textile cotton waste for the removal of Alizarin S dye from aqueous effluent: kinetic and equilibrium studies. **Environmental Science and Pollution Research**, Alemanha, v. 24, n. 11, p. 10041–10055, 2017.

WEI, J-N; LIU Z-H; ZHAO, Y-P; ZHAO, L-L; XUE, T-K; LAN, K-Q. Phytochemical and bioactive profile of *Coriandrum sativum* L. **Food Chemistry**, Londres, v. 286, p. 260-267, 2019.

ZHOU, Y.; ZHANG, L.; CHENG, Z. Removal of organic pollutants from aqueous solution using agricultural wastes: A review. **Journal of Molecular Liquids**, Amsterdã, v. 212, p. 739-762, 2015.

## CAPÍTULO 3 - CARVÃO ATIVADO OBTIDO DE *Coriandrum sativum* L. PARA ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO

### 3.1 Introdução

As águas residuais da indústria têxtil contêm diferentes compostos, como surfactantes, aditivos, metais, amaciantes e corantes (SHANKER; RANI; JASSAL, 2017; YASEEN; SCHOLZ, 2019). Desse modo, ao serem descartadas nos corpos hídricos provocam diversos efeitos deletérios à saúde humana, fauna e flora aquática (DASGUPTA et al., 2015). Devido à complexidade química dos efluentes existem várias tecnologias de tratamento que podem ser adotadas (CHOUDRI; BAAWAIN, 2015). Dentre as disponíveis, pode-se citar o método de adsorção com carvão ativado que é considerado eficaz na remoção de diferentes compostos orgânicos (HOLKAR et al., 2016).

Esse método é baseado no uso de um adsorvente sólido para reter substâncias na sua superfície (ABATAN et al., 2019). O carvão ativado (CA) é aplicado principalmente no tratamento de água, efluente e gás (CORDA; KINI, 2018). A obtenção do material (CA) ocorre pela pirólise da biomassa e pelo processo de ativação, física ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) ou química ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ), que resulta no aumento da área superficial ( $300$  e  $2500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) e abertura de poros (ABATAN et al., 2019). No entanto, o uso de CA envolve algumas restrições devido ao seu alto valor agregado (HOLKAR et al., 2016).

Buscando contornar esse problema, diversas pesquisas investigaram o potencial de diferentes biomassas na produção de CA, como folhas de palmeira de carnaúba, endocarpo de macaúba, casca de pinus (LACERDA et al., 2015), casca de amêndoa (AHSAINI et al., 2018), palha de cevada (PALLARÉS; GONZÁLEZ-CENCERRADO; ARAUZO, 2018), caroço de pêssigo (TSONCHEVAA et al., 2018), entre outras. No entanto, a utilização de certas materiais-primas para produção de CA ainda apresenta dificuldades, como a obtenção do adsorvente e eficiência na capacidade adsortiva (FITO; ABRHAM; ANGASSA, 2020).

Sendo assim, ainda há uma busca por novas fontes alternativas. Nesse contexto, destaca-se a *Coriandrum sativum* L., popularmente conhecida como coentro, herbácea anual de origem do Mediterrâneo, pertencente à família Apiaceae (CARRUBBA; LOMBARDO, 2020). As suas folhas e sementes são comumente empregadas na culinária e seu óleo aplicado no setor industrial (WEI et al., 2019). Sua composição química também possibilita seu uso para fins

medicinais (KAJAL; SINGH, 2019; LASRAM et al., 2019). Pesquisas também comprovaram o potencial dessa biomassa como biosorvente na remoção de corante (KADIRI et al., 2018), de íons de  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Cu^{2+}$  (RAO; KASHIFUDDIN, 2012) e mercúrio (KARUNASAGAR et al., 2005). Além disso, o coentro foi usado para inibir a corrosão do aço carbono (AL-SENANI; AL-SAEEDI; AL-MUFARIJ, 2016). No entanto, não foram encontrados estudos que demonstrem a utilização da biomassa como fonte precursora na produção de CA.

Devido à sua grande aplicabilidade, resíduos de coentro são gerados em diversos setores, como na indústria alimentícia, varejo, uso medicinal, processos de produção de óleo essencial e oleorresina (LANA; MOITA, 2019; LASKAR; ALI; SIDDIQUI, 2016; SHARMA; SHARMA 2012; SOWBHAGYA, 2019; TAQUI et al., 2019). A utilização desses resíduos para produção de CA pode ser considerada uma alternativa sustentável e de baixo custo. Portanto, o objetivo deste estudo foi investigar o potencial do coentro (caule, raiz, folhas) como matéria-prima para a produção de CA. Também foi objetivo deste trabalho avaliar a capacidade adsorptiva do CA obtido do coentro na remoção do corante azul de metileno (AM).

### **3.2 Materiais e Métodos**

O coentro foi adquirido no comércio local de Belo Horizonte, Minas Gerais. 146 g de biomassa (caule, raiz, folhas) foram lavadas para remoção de solo, cortadas em pedaços de, aproximadamente, 4 cm e secas na estufa (FANEM 515) por 24 h a 60 °C. Após o período de secagem, 15 g da matéria seca foram maceradas em gral de porcelana com pistilo e peneirado em peneira de malha 0,297 mm. A biomassa seca de coentro processada foi codificada como CSL.

#### **3.2.1 Produção do carvão ativado (CA-CSL)**

Para o processo de produção do CA, 10 g da CSL seca foram submetidas à ativação química. 10 mL de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) foram adicionados ao material precursor sob agitação manual por 3 min. A mistura resultante foi lavada com água destilada e encaminhada ao forno mufla por 3 h a 300 °C. Após o resfriamento, o material foi lavado com solução de bicarbonato de sódio 1% (m/v) (ALBADARIN et al., 2011), seguido de lavagem com água destilada e secagem na estufa por 24 h a 60 °C. O CA obtido foi codificado por CA-CSL. O

rendimento (R%) do processo de produção foi calculado com base na quantidade de material colocado para carbonização e a quantidade de CA produzida, dado pela Eq. 1 (BORGES et al., 2016).

$$R(\%) = \frac{m}{m_0} 100 \quad (1)$$

Em que:  $m$  e  $m_0$  correspondem a massa final do CA-CSL (g) e a massa seca da CSL (g), respectivamente.

### 3.2.2 Caracterização da CSL e do CA-CSL

Os grupos funcionais da CSL foram caracterizados por Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), utilizando o Nicolet 6700 FTIR (Thermo Scientific). As morfologias da CSL e do CA-CSL foram avaliadas por Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) em equipamento de baixo vácuo, da marca Hitachi, modelo TM 3000. A identificação das fases presentes no CA-CSL foi realizada por Difração de Raio X em um difratômetro SHIMADZU (modelo XRD-7000 compacto, polivalente e equipado com um goniômetro Teta-Teta vertical). Além disso, foi usado um tubo de raios X de cobre (Cu) com uma tensão de 40,0 kV e uma corrente elétrica de 30,0 mA com uma varredura de  $0,02\theta$  variando de 10 a 80° a uma velocidade de 2 °/min.

A composição química do CA-CSL foi obtida por Fluorescência de Raios X (FRX) realizada em Shimadzu (EDX-720) com atmosfera de vácuo e fonte de ródio (Rh), detector de semicondutor Si (Li) e colimador de 10 mm, com as tensões do tubo de 50 kV (Ti-U) e 15 kV (Na-Sc), com energias operacionais de 40 a 4,4 keV. As medidas da área superficial específica aparente ( $S_{BET}$ ) foram realizadas pelo método BET por meio das isotermas de adsorção de  $N_2$  (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938) na faixa de pressão relativa ( $p/p_0^{-1}$ ) entre 0,05 e 0,30 no equipamento Nova 1000 Quantachrome a 77 K. As amostras foram maceradas e desgaseificadas em tubo de vidro a vácuo por 6 h a 300 °C. Após o resfriamento, o tubo foi imerso em nitrogênio líquido e a amostra colocada sob vácuo novamente e submetida a valores crescentes de pressão de nitrogênio. A caracterização da distribuição do tamanho dos poros foi calculada utilizando a teoria do funcional da densidade não local (NLDFT).

### 3.2.3 Adsorção em batelada do AM em CA-CSL

Os ensaios de adsorção do AM ocorreram variando o tempo de contato, a dosagem de CA-CSL, pH da solução e as concentrações iniciais das soluções aquosas do AM para avaliar a capacidade máxima adsortiva e o percentual de remoção. Dessa maneira, usou-se Erlenmeyer de 125 mL com 25 mL de solução do adsorvato, a 25 °C, agitados em mesa agitadora com velocidade de 150 rpm. Para avaliar o efeito do tempo de contato, da dosagem e do pH utilizaram-se soluções do AM com concentração de 400 mg L<sup>-1</sup>.

Para o ensaio de tempo de contato foi utilizado a massa de 0,100 g de CA-CSL em 25 mL de solução do AM com pH 6, agitado em tempos de 1, 3, 9, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 min. O ensaio de dosagem foi realizado utilizando massas de 0,010, 0,020, 0,080, 0,100, 0,120, 0,160 e 0,200 g de CA-CSL, em solução do AM com pH 6, agitado por 90 min. O efeito do pH foi avaliado com soluções do AM com pH inicial de 3, 5, 8 e 10, com 0,200 g de CA-CSL e tempo de contato de 90 min. Em todos os experimentos, após atingir o tempo de investigação, as misturas foram filtradas e as concentrações remanescentes foram monitoradas por espectroscopia UV/Vis no comprimento de onda de 665 nm. A capacidade de adsorção em equilíbrio ( $q_e$ ), a capacidade de adsorção no tempo ( $q_t$ ) e a eficiência de remoção (R) foram calculadas conforme a Eq. (2), Eq. (3) e Eq. (4), respectivamente (ACHARYA et al., 2020).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{m} \quad (2)$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) V}{m} \quad (3)$$

$$R = \frac{(C_0 - C_e) 100}{C_0} \quad (4)$$

Em que:  $q_e$  (mg g<sup>-1</sup>) e  $q_t$  (mg g<sup>-1</sup>) são a capacidade de adsorção em equilíbrio e a capacidade de adsorção a qualquer momento (t, min), respectivamente.  $C_0$  e  $C_e$  correspondem a concentração inicial e final na fase líquida (mg L<sup>-1</sup>), respectivamente.  $C_t$  é a concentração da fase líquida de AM no momento (t). t tempo (min). R é a eficiência da remoção (%). V é o volume da solução (L) e m é a massa do adsorvente (g).

### 3.2.4 Modelos cinéticos e isotermas de adsorção

Os modelos cinéticos são usados para examinar a taxa do processo de adsorção. Desse modo, o modelo de pseudo-primeira ordem (Eq. 5) (ACHARYA et al., 2020), o modelo de pseudo-segunda ordem (Eq. 6) (ACHARYA et al., 2020), o modelo Elovich (Eq. 7) e o modelo de difusão intrapartícula (Eq. 8) (de SOUZA et al., 2021) foram aplicados aos dados experimentais.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (5)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

$$q_t = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(\alpha\beta) + \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln t \quad (7)$$

$$q_t = k_D t^{\frac{1}{2}} + C \quad (8)$$

Em que:  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) são capacidade de adsorção em equilíbrio e capacidade de adsorção a qualquer momento ( $t$ , min), respectivamente.  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ),  $k_2$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ),  $k_D$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ ) e  $\alpha$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) são as constantes de velocidade de adsorção,  $\beta$  é a constante de desorção ( $\text{g mg}^{-1}$ ) e  $C$  a constante da espessura da camada limite ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

O equilíbrio de adsorção foi analisado por meio do tratamento dos dados experimentais com os modelos de equilíbrio de adsorção de Langmuir (Eq. 9), Freundlich (Eq. 10) (CHENG et al., 2018), Temkin (Eq. 11 e 11.1) (ACEMIOĞLU, 2019) e Dubinin–Radushkevich (Eq. 12) (EGBOSIUBA et al., 2020).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_L q_m} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (9)$$

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (10)$$

$$q_e = B \ln k_T + B \ln C_e \quad (11)$$

$$B = \frac{RT}{b_t} \quad (11.1)$$

$$\ln q_e = \ln q_s - k_{ad} \mathcal{E}^2 \quad (12)$$

Em que:  $q_m$  é a quantidade adsorvida por unidade de massa de adsorvente correspondente à cobertura completa dos sítios adsorptivos ( $\text{mg g}^{-1}$ ).  $K_L$  é a constante de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ ).  $K_F$  é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich ( $\text{mg}^{1-(1/n)} (\text{g}^{-1}) \text{L}^{1/n}$ ) e  $1/n$  é a constante relacionada à heterogeneidade da superfície.  $k_T$  é a constante relacionado à energia de ligação máxima ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $B$  ( $\text{J mol}^{-1}$ ) relacionado ao calor de adsorção e  $b_t$  indica constante de Temkin.  $R$  constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) e  $T$  é a temperatura (K).  $q_s$  é a capacidade de saturação isotérmica teórica ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $k_{ad}$  é a constante de Dubinin–Radushkevich ( $\text{mol}^2 \text{ k}^{-1} \text{ J}^{-2}$ ) e  $\mathcal{E}$  é o potencial de Polanyi.

A área de superfície estimada por meio da adsorção do AM foi obtida pela Equação 13 (STAVROPOULOS; ZABANIOTOU, 2005):

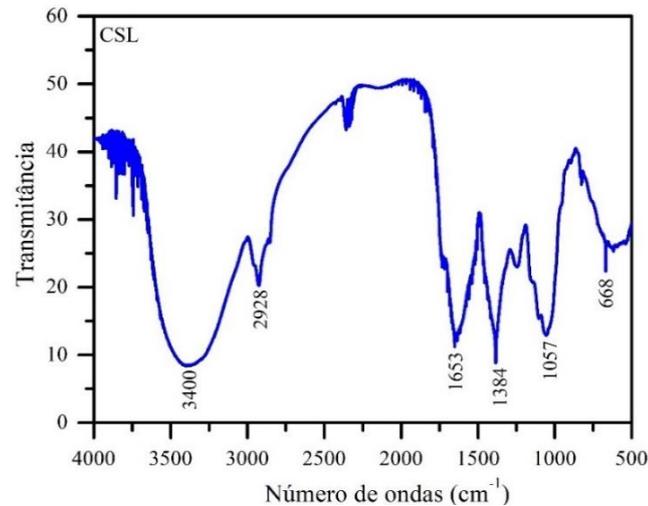
$$S_{AM} = q_m S_{AM}^0 \quad (13)$$

Em que:  $S_{AM}^0$  é a área superficial do AM ( $1,93 \text{ m}^2 \text{ mg}^{-1}$ ).

### 3.3 Resultados e Discussão

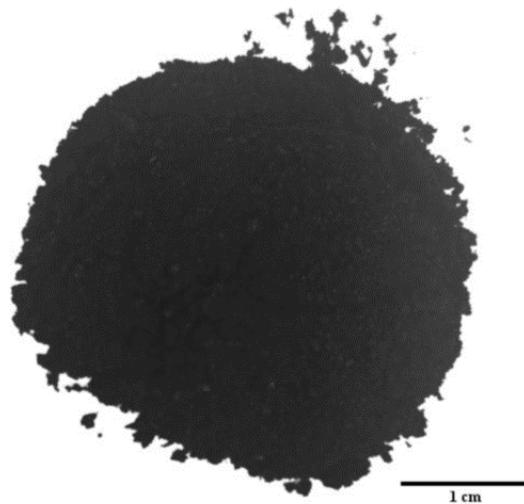
#### 3.3.1 Caracterização da CSL e do CA-CSL

Os grupos funcionais da superfície da CSL foram identificados por meio do espectro na região infravermelho (Fig. 1). A banda em  $3400 \text{ cm}^{-1}$  indica a presença do grupo hidroxila (OH) (FU et al., 2010; KAJAL; SINGH, 2019). A banda em  $2928 \text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao estiramento de ligação C-H (KADIRI et al., 2018; XU et al., 2013). A banda em  $1653 \text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao estiramento de ligação C=O (CHERAGHI; AMERI; MOHEB, 2015; XU et al., 2013). A banda em  $1057 \text{ cm}^{-1}$  é associada ao estiramento C-O-C, sendo característica de hemicelulose, celulose e lignina (XU et al., 2013). Já entre os intervalos de  $950$  e  $700 \text{ cm}^{-1}$  as bandas indicam a presença de  $\alpha$ -celulose (DEĞERMENCI et al., 2019).



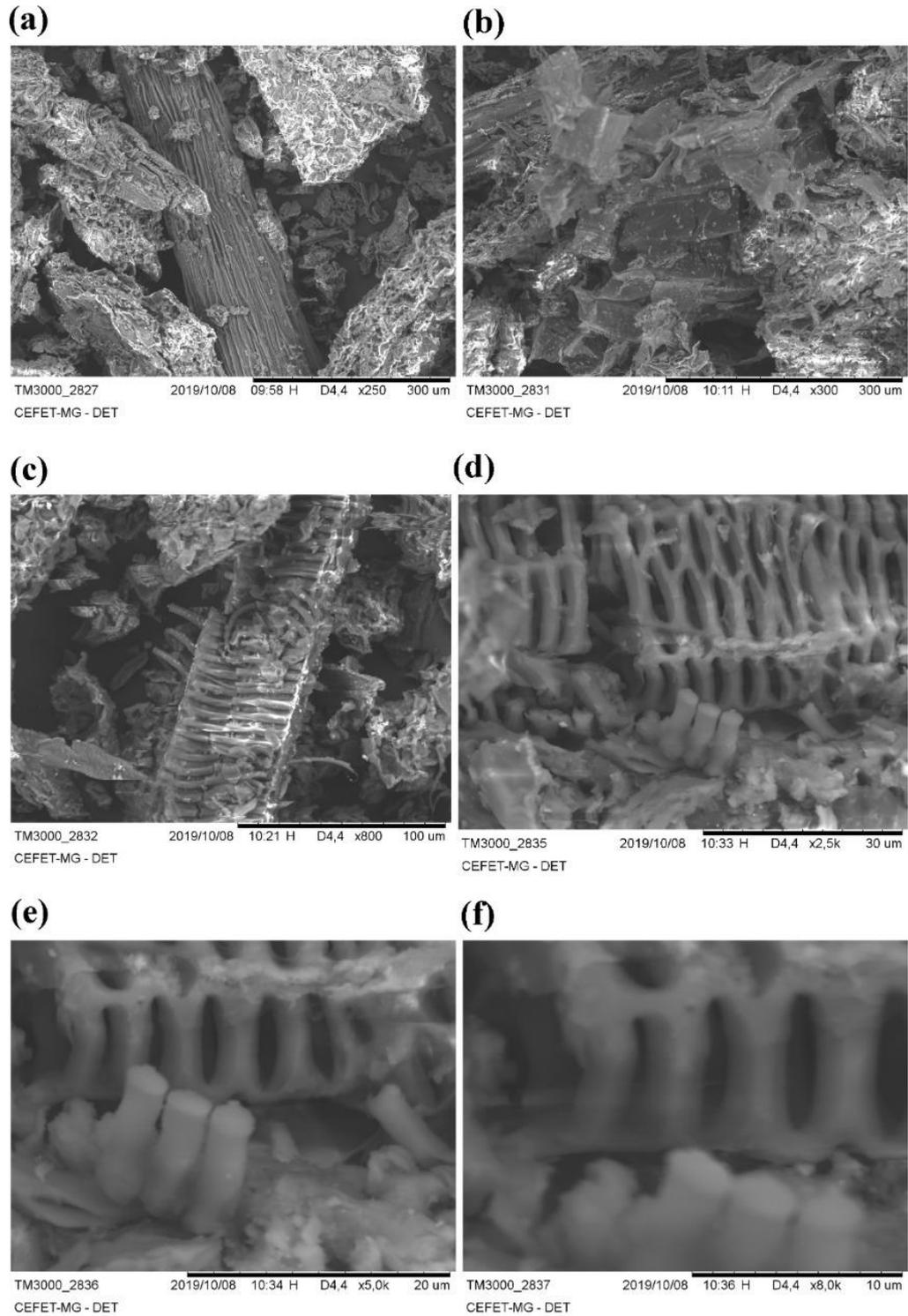
**Figura 1** – Espectros de FTIR da *Coriandrum sativum* L. (CSL)

A fotografia do CA-CSL é exibida na Figura 2, o procedimento adotado permitiu obter um material que apresentou coloração escura e rendimento de 34%, sendo considerado satisfatório frente a outros estudos para produção de CA com diferentes matérias-primas, tais como: palha de arroz (10,5%) (SANGON et al., 2018), resíduo de chá (18%) (ZHOU; LUO; ZHAO, 2018) e maracujá doce (36,12%) (ANDIA et al., 2020).



**Figura 2** - Fotografia do carvão ativado de *Coriandrum sativum* L. (CA-CSL)

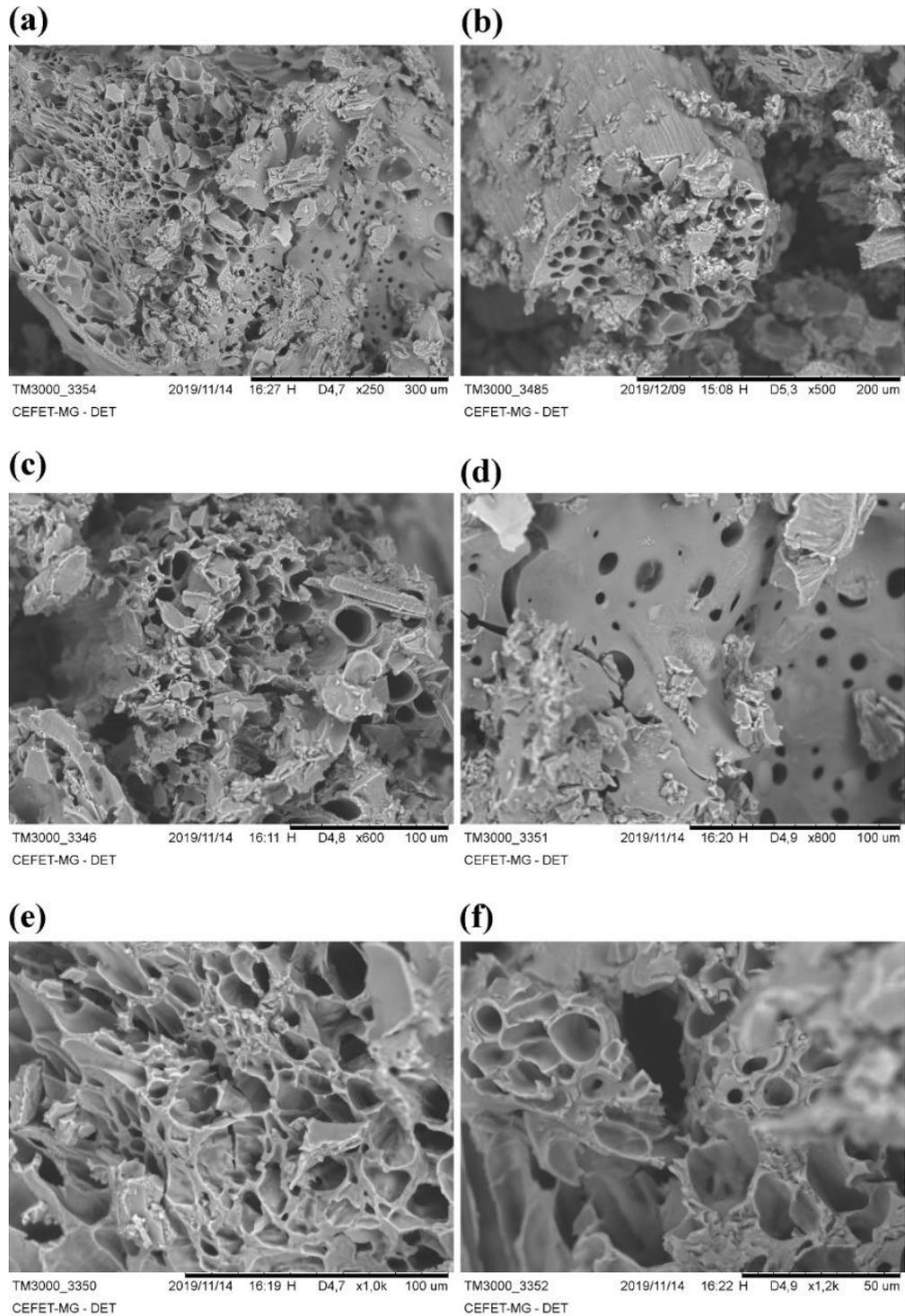
A MEV foi aplicada para investigar a morfologia da superfície da CSL e do CA-CSL (Fig. 3 e 4). As micrografias da CSL (Fig. 3) exibiram uma superfície com a forma, arranjo e organização de fibras, sendo característica de materiais lignocelulósicos (BELTRAME et al., 2018).



**Figura 3** – Micrografias da *Coriandrum sativum* L. (CSL) com ampliações de (a) x250, (b) x300, (c) x800, (d) x2,5k, (e) x5,0k e (f) x8,0k

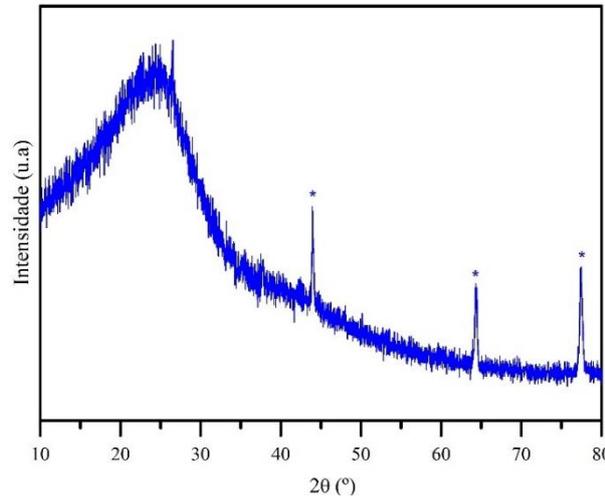
A Figura 4 ilustra uma superfície irregular e porosa, tais características ocorreram devido à ação do agente químico ( $H_3PO_4$ ), aliado ao processo de pirólise que contribuíram para

a evaporação dos materiais voláteis e a formação de poros (de COSTA; FURMANSKI; DOMINGUINI, 2015; LIM; SRINIVASAKANNAN; BALASUBRAMANIAN, 2010).



**Figura 4** - Micrografias do carvão ativado de *Coriandrum sativum* L. (CA-CSL) com ampliações de (a) x250, (b) 500x, (c) 600x, (d) 800x, (e) x1.0x e (f) x1.2x

O difratograma do CA-CSL não mostrou picos agudos de materiais cristalinos, mas sim de uma estrutura amorfa como mostrado em  $2\theta = 26,54^\circ$  (Fig. 5) (CAZETTA et al., 2016). Os picos  $2\theta = 43,92^\circ$ ,  $2\theta = 64,46^\circ$  e  $2\theta = 77,38^\circ$  são derivados do porta-amostra de alumínio utilizado no equipamento para análise de material (PINTO et al., 2019).



**Figura 5** – Difratograma do carvão ativado de *Coriandrum sativum* L. (CA-CSL)

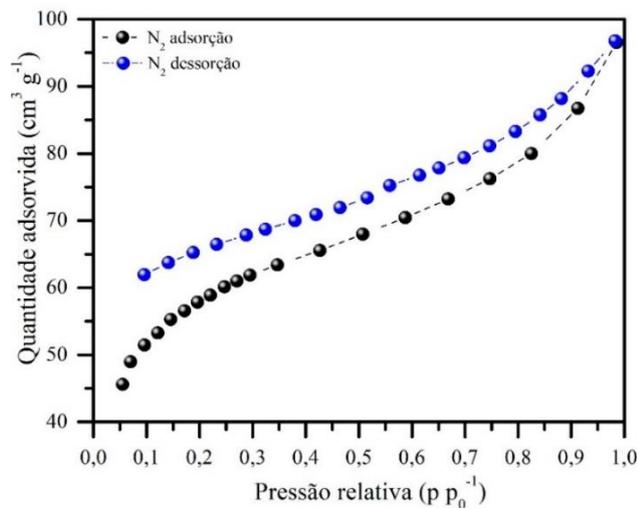
A composição química do CA-CSL obtida por FRX é apresentada na Tabela 1. Observa-se um elevado percentual de pentóxido de fósforo, que pode ser compreendido devido ao processo de ativação por ácido fosfórico (ZIEZIO et al., 2020). Os outros elementos são constituintes inorgânicos comuns em biomassa.

**Tabela 1** – Composição química do carvão ativado de *Coriandrum sativum* L. (CA-CSL) por FRX

Composição química	Percentual (%)
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	78,367
K <sub>2</sub> O	16,339
SiO <sub>2</sub>	4,558
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,198
CuO	0,034
ZnO	0,021

As isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> para o CA-CSL são mostradas na Fig. 6. As isotermas podem ser classificadas como uma combinação da isoterma de adsorção tipo I, resultante de uma estrutura microporosa com pequena superfície externa, com a isoterma do

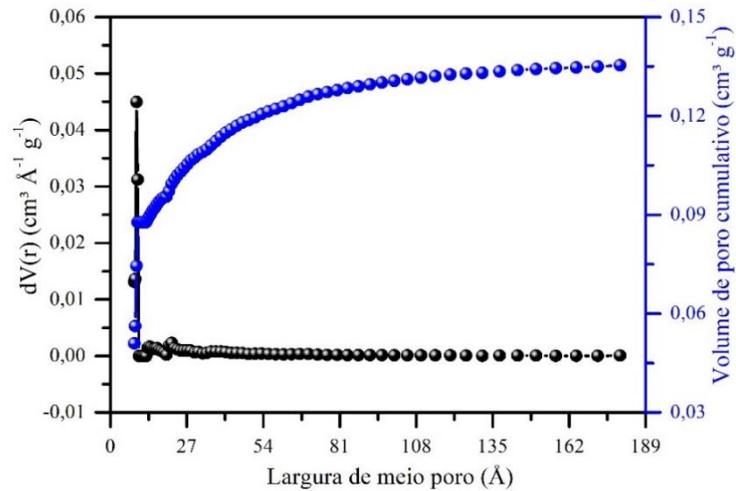
tipo IV, resultante de uma estrutura mesoporosa, acompanhada por uma histerese do tipo H4, tipicamente encontrada em carvões com estrutura micro-mesoporosa (THOMMES et al., 2015; Yu et al., 2020). A combinação das isotermas do tipo I e do tipo IV também pode ser observada em estruturas de carvões ativados derivados de borra oleosa (MOJOUDI et al., 2019). O aspecto da isoterma encontrada, apresentando diferentes caminhos de adsorção e dessorção em valores reduzidos para pressão relativa não fechando o ciclo de histerese, também foi observado em amostras de xisto (LIU et al., 2018).



**Figura 6** - Isotermas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  para o carvão ativado de *Coriandrum sativum* L. (CA-CSL)

A confirmação de que a estrutura do CA-CSL é composta, principalmente, por uma estrutura micro-mesoporosa é alcançada com a curva de distribuição de tamanho de poro e o volume cumulativo de poro (Fig. 7), obtida usando o modelo NLDFT. Os resultados indicam a existência de tamanho de poro com alta concentração em torno de 9 Å (Ångström) correspondendo a 65% da distribuição do tamanho de poro. Na faixa entre 12 Å e 40 Å, há uma distribuição discreta e mais homogênea do tamanho de poro correspondente a outros 20%. Os 15% finais são dispersos até um tamanho de poro de 180 Å. O volume cumulativo dos poros permanece praticamente constante em  $0,13 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  acima de um diâmetro de poro de 120 Å. A área superficial específica obtida pelo método BET foi de  $193 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . A área superficial específica aparente microporosa foi de  $135 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , aproximadamente, 70% da área total do CA-CSL, e a área superficial específica aparente mesoporosa foi encontrada pela diferença entre a área superficial total e a área microporosa, sendo  $58 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (BRUM et al., 2008). O potencial da CA com uma alta proporção de estruturas mesoporosas tem atraído cada vez mais a atenção

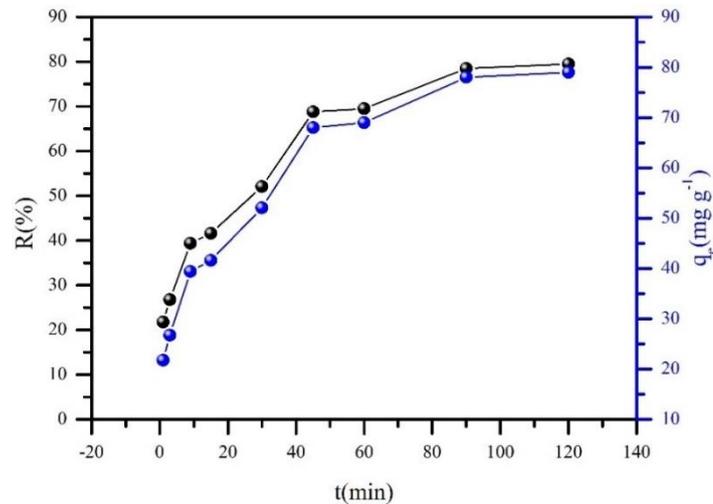
dos pesquisadores. Os materiais de carbono mesoporoso são adequados para uso na adsorção de moléculas grandes (LIOU, 2010).



**Figura 7** - Distribuição, tamanho e volume dos poros obtidos para o carvão ativado de *Coriandrum sativum* L. (CA-CSL) ajustando os dados da isoterma ao modelo de adsorção NLDFT

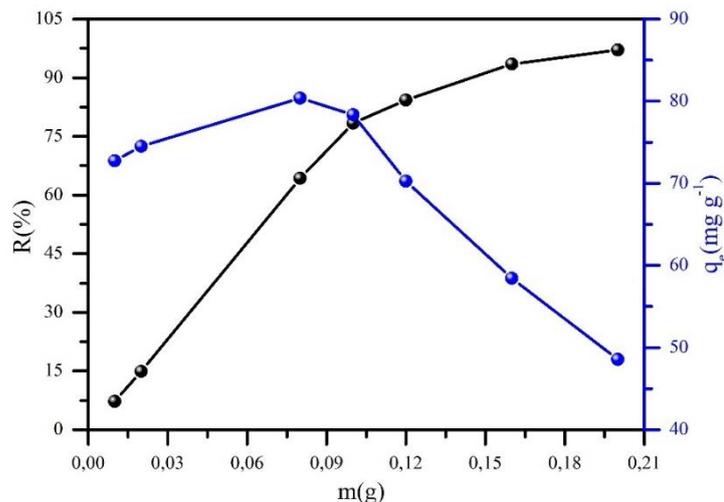
### 3.3.2 Parâmetros de otimização do processo de adsorção

A Figura 8 apresenta o efeito do resultado do tempo de contato para adsorção do AM em CA-CSL. No intervalo de tempo entre 1 e 30 min, o percentual de remoção do adsorvato aumentou de 21,74% para 52,06% devido ao tempo de contato. Observa-se que entre o tempo de 90 min (78,36%) e 120 min (79,44%) não houve diferença significativa na taxa de remoção do AM, tal situação é entendida devido à saturação dos sítios ativos do adsorvente (EGBOSIUBA et al., 2020). Portanto, o tempo de contato de 90 min foi usado para os demais experimentos.



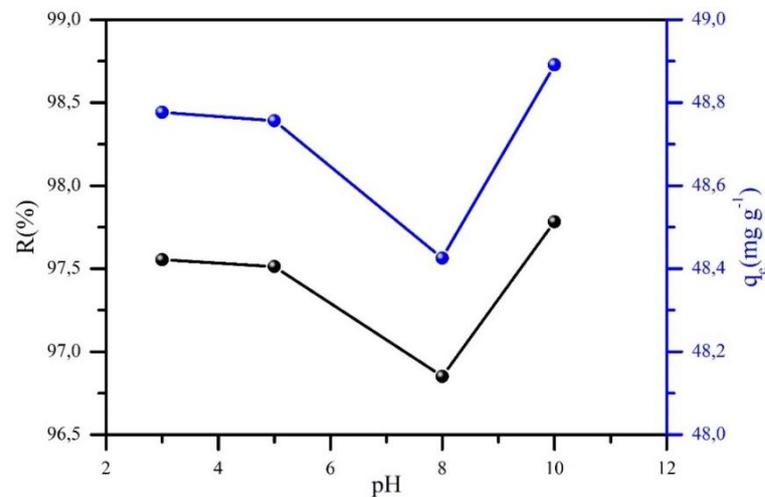
**Figura 8** - Efeito do tempo de contato na adsorção do AM no carvão ativado de *Coriandrum sativum* L. (CA-CSL) com  $C_0$  de  $400 \text{ mg L}^{-1}$ , massa de  $0,100 \text{ g}$  do CA-CSL, volume da solução de  $25 \text{ mL}$  do AM, pH da solução  $6$  e temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$

O efeito da dosagem de CA-CSL na remoção do AM é apresentado na Figura 9. Observa-se que a taxa de remoção aumenta à medida que é elevada a quantidade da massa de CA-CSL na solução. Esse comportamento já era esperado, pois, o aumento da dosagem possibilitou maior número de sítios ativos, contribuindo assim, para ocorrer uma melhor interação entre o adsorvato e adsorvente (LI et al., 2020). Pathania et al. (2017) também constataram o mesmo comportamento do CA derivado de *Ficus carica* na remoção do AM. Assim, devido à massa de  $0,200 \text{ g}$  de CA-CSL possibilitar a retirada de  $97\%$  do AM foi considerada a dose ideal para prosseguimento dos ensaios.



**Figura 9** – Ensaio da dosagem do carvão ativado de *Coriandrum sativum* L. (CA-CSL) para remoção do AM com  $C_0$  de  $400 \text{ mg L}^{-1}$ , tempo de  $90 \text{ min}$ , volume da solução de  $25 \text{ mL}$  do AM, pH da solução  $6$  e temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$

O pH é um fator importante para o processo de remoção de adsorvatos por adsorventes sólidos em meios aquosos (MARTÍN-LARA et al., 2020). A Figura 10 mostra a remoção do AM pelo CA-CSL com diferentes valores de pH para a solução inicial. Verificou-se que em todos os valores de pH, as capacidades de adsorção do AM ficaram entre 48,4 e 48,8 mg g<sup>-1</sup>. No meio ácido, pH 3 e 5, verificou-se uma remoção de 97,5% do AM. Tal situação, pode ser compreendida devido à substituição de H<sup>+</sup> pelas moléculas do corante catiônico na superfície do CA-CSL (GEÇGEL et al., 2013). No pH 8 ocorreu uma diminuição do percentual de remoção (96,85%). Já no pH 10 a remoção do AM atingiu cerca de 97,7 %. Não se observou diferenças significativas na remoção do AM na faixa de pH avaliada. Dessa maneira, optou-se por manter o pH da solução (pH 6) para os demais ensaios experimentais.

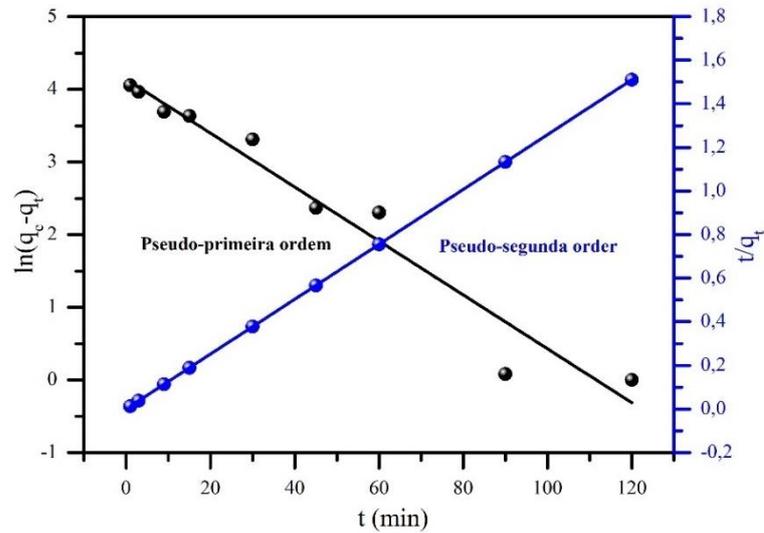


**Figura 10** – Ensaio de pH para remoção do AM pelo carvão ativado de *Coriandrum sativum* L. (CA-CSL) com C<sub>0</sub> de 400 mg L<sup>-1</sup>, massa: 0,200g do CA-CSL, tempo de 90 min, volume da solução do 25 mL do AM e temperatura de 25 °C

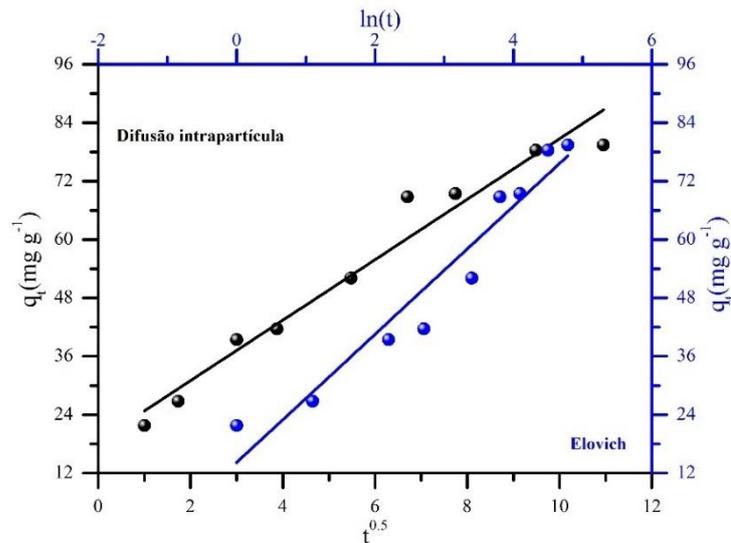
### 3.3.3 Modelos cinéticos e isotermas de adsorção

O estudo da cinética de adsorção é fundamental para entender a taxa de adsorção por meio de modelos empíricos (WANG; GUO, 2020). Assim, os dados da cinética de adsorção do AM em CA-CSL foram ajustados seguindo os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, difusão intrapartícula e Elovich. As Figuras 11 e 12 mostram a linearização dos modelos cinéticos, sendo os dados avaliados com base no coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>). A Tabela 2 exibe os valores encontrados para os parâmetros dos modelos cinéticos. Verifica-se que o modelo de pseudo-segunda ordem com q<sub>e,cal</sub> (79,365 mg g<sup>-1</sup>) mais próximo do q<sub>e,exp</sub> (79,449 mg g<sup>-1</sup>) e R<sup>2</sup> = 1 adequou-se melhor aos dados experimentais. Esse modelo sugere que

o mecanismo que rege o processo adsorptivo do AM na superfície do CA-CSL ocorreu por adsorção química (TAN; HAMEED, 2017).



**Figura 11** – Modelo de cinética de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem



**Figura 12** – Modelo de difusão intrapartícula e Elovich

**Tabela 2** – Valores dos parâmetros dos modelos cinéticos obtidos por meio da adsorção do AM no carvão ativado de *Coriandrum sativum* L.

Modelos cinéticos	Parâmetros	CA-CSL
Pseudo-primeira ordem	$q_{e,exp}$ ( $mg\ g^{-1}$ )	79,449
	$q_{e,cal}$ ( $mg\ g^{-1}$ )	62,677
	$k_1$ ( $g\ mg^{-1}\ min^{-1}$ )	0,037
	$R^2$	0,913
Pseudo-segunda ordem	$q_{e,cal}$ ( $mg\ g^{-1}$ )	79,365
	$k_2$ ( $g\ mg^{-1}\ min^{-1}$ )	$7,94 \times 10^{11}$
	$R^2$	1,000

Difusão intrapartícula	C (mg g <sup>-1</sup> )	18,562
	k <sub>d</sub> (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	6,214
	R <sup>2</sup>	0,921
Elovich	α (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	5,512
	β (g mg <sup>-1</sup> )	0,075
	R <sup>2</sup>	0,878

Os valores dos parâmetros dos modelos de equilíbrio de adsorção são exibidos na Tabela 3. Nota-se que os dados se adequaram melhor ao modelo de Temkin com  $R^2 = 0,997$ . Este modelo sugere que a diminuição do calor de adsorção das moléculas do adsorvato ocorreu de forma linear com o aumento da cobertura do adsorvente (FOO; HAMEED, 2010).

**Tabela 3** – Valores dos parâmetros isotérmicos obtidos por meio da adsorção do AM no carvão ativado de *Coriandrum sativum* L.

Isotermas	Parâmetros	CA-CSL
Langmuir	q <sub>m</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	94,966
	k <sub>L</sub> (L mg <sup>-1</sup> )	0,097
	R <sup>2</sup>	0,989
Freundlich	k <sub>F</sub> (mg <sup>1-(1/n)</sup> L <sup>-1/n</sup> g <sup>-1</sup> )	16,618
	n	3,004
	R <sup>2</sup>	0,907
Temkin	B (J mol <sup>-1</sup> )	179,111
	b <sub>t</sub>	13,839
	k <sub>T</sub> (L mg <sup>-1</sup> )	3,202
	R <sup>2</sup>	0,997
Dubinin-Radushkevich	q <sub>s</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	81,274
	k <sub>DR</sub> (mol <sup>2</sup> kJ <sup>-2</sup> )	9,48 x 10 <sup>-4</sup>
	R <sup>2</sup>	0,939

A Tabela 4 apresenta uma comparação entre q<sub>m</sub> (94,9 mg g<sup>-1</sup>) do CA-CSL e outros adsorventes disponíveis na literatura. O CA-CSL atingiu uma capacidade adsortiva maior do que as relatadas para carvões ativados produzidos com outras fontes de carbono. Outro dado importante obtido através do q<sub>m</sub> é o valor da área superficial estimada (S<sub>AM</sub><sup>0</sup>) do CA-CSL. Multiplicando o q<sub>m</sub> pela área superficial do AM (1,93 m<sup>2</sup> mg<sup>-1</sup>) (BRUM et al., 2008), tem-se que S<sub>AM</sub> é igual a 183,284 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. A relação do S<sub>AM</sub>/S<sub>BET</sub> pode inferir sobre a quantidade disponível de poros para que o adsorvato ocupe. Dessa maneira, estima-se que o AM ocupou 95% dos poros disponíveis na superfície do CA-CSL.

**Tabela 4** – Comparação da capacidade máxima de adsorção do carvão ativado de *Coriandrum sativum* L. com outros carvões ativados disponíveis na literatura

Adsorventes	$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	Ref.
CA-CSL	94,9	Este estudo
CA de casca de arroz	27,8	(REDDY et al., 2015)
CA de sementes de cominho preto	16,8	(THABEDE; SHOOTO; NAIDOO, 2020)
CA de resíduos de casca de amendoim	15,4	(ACEMIOĞLU, 2019)
CA de <i>Parthenium hysterophorus</i>	11,3	(FITO et al., 2020)
CA de madeira de uva	4,8	(SHAHBAZI et al., 2020)

### 3.4 Conclusão

Este estudo demonstrou o potencial do coentro como matéria-prima para a produção de CA. O CA-CSL apresentou estrutura superficial formada por microporos e mesoporos, com área superficial de 193 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e capacidade máxima de adsorção de 94,9 mg g<sup>-1</sup> na remoção do AM. A eficiência da remoção do AM foi aumentada com o aumento do tempo, dosagem e pH. Os modelos de pseudo-segunda ordem e de isoterma de Temkin foram os mais adequados aos dados experimentais. Assim, este estudo revela uma nova fonte de biomassa para uma produção sustentável de carvão ativado.

### 3.5 Referências

ABATAN, O. G.; ONI B. A.; AGBOOLA, O.; EFEVBOKHAN, V.; ABIODUN, O. O. Production of activated carbon from African star apple seed husks, oil seed and whole seed for wastewater treatment. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdã, v. 232, p. 441-450, 2019.

ACEMIOĞLU, B. Removal of a reactive dye using NaOH-activated biochar prepared from peanut shell by pyrolysis process. **International Journal of Coal Preparation and Utilization**, Filadélfia, p. 1-23, 2019.

ACHARYA, S. P.; JOHNSON, J.; WEIDHAAS, J. Adsorption kinetics of the herbicide safeners, benoxacor and furilazole, to activated carbon and agricultural soils. **Journal of Environmental Science**, Beijing, v. 89, p. 23-34, 2020.

AHMED, M. B.; JOHIR, M. A.H.; ZHOU, J. L.; NGO, H. H.; NGHIEM, L. D.; RICHARDSON, C.; MONI, M. A.; BRYANT, M. R. Activated carbon preparation from biomass feedstock: Clean production and carbon dioxide adsorption. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdã, v. 225, p. 405-413, 2019.

AHSAINE, H. A.; ZBAIR, M.; ANFAR, Z.; NACIRI, Y.; HAOUTI, R. E.; ALEM, N. E.; EZAHRI, M. Cationic dyes adsorption onto high surface area ‘almond shell’ activated carbon:

Kinetics, equilibrium isotherms and surface statistical modeling. **Materials Today Chemistry**, Reino Unido, v. 8, p. 121-132, 2018.

ALBADARIN, A. B.; AL-MUHTASEB, A. H.; WALKER, G. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N. M. Retention of toxic chromium from aqueous phase by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-activated lignin: Effect of salts and desorption studies. **Desalination**, Amsterdã, v. 274, n. 1-3, p. 64-73, 2011.

AL-SENANI, G. M.; AL-SAEEDI, S. I.; AL-MUFARIJ, R. S. *Coriandrum sativum* leaves extract (CSL) as an eco-friendly green inhibitor for corrosion of carbon steel in acidic media. **Journal of Materials and Environmental Science**, Marrocos, v. 7, n. 7, p. 2240-2251, 2016.

ANDIA, J. M.; LARREA, A.; SALCEDO, J.; REYES, J.; LOPES, L.; YOKOYAMA, L. Synthesis and characterization of chemically activated carbon from *Passiflora ligularis*, *Inga feuillei* and native plants of South America. **Journal Environmental Chemical Engineering**, Holanda, v. 8, n. 4, p. 103892-103902, 2020.

BELTRAME, K. K.; CAZETTA, A. L.; SOUZA, P. S. C.; SPESSATO, L.; SILVA, T. L.; ALMEIDA, V. C. Adsorption of caffeine on mesoporous activated carbon fibers prepared from pineapple plant leaves. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, Nova York, v. 147, p. 64-71, 2018.

BORGES, W. M. S.; ARANTES, A. C. C.; CASTRO, G. M. M.; BIACHI, M. L.; NOBRE, J. R. C.; RESENDE, E. C.; CASTRO, J. P.; GUERREIRO, M.C. Produção, caracterização e avaliação da capacidade adsorptiva de carvões ativado em forma de briquete. **Matéria**, Rio de Janeiro, v. 21, n. 4, p. 930-942, 2016.

BRUM, S. S.; BIANCHI, M. L.; SILVA, V. L.; GONÇALVES, M.; GUERREIRO, M. C.; OLIVEIRA, L. C. A. Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 5, p. 1048-1052, 2008.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.

CARRUBBA, A.; LOMBARDO, A. Plant structure as a determinant of coriander (*Coriandrum sativum* L.) seed and straw yield. **European Journal of Agronomy**, Holanda, v. 113, p. 125969-125976, 2020.

CAZETTA, A. L.; MARTINS, A. C.; PEZOTI, O.; BEDIN, K. C.; BELTRAME, K. K.; ASEFA, T.; ALMEIDA, V. C. Synthesis and application of N-S-doped mesoporous carbon obtained from nanocasting method using bone char as heteroatom precursor and template. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 300, p. 54-63, 2016.

CHENG, S.; ZHANG, L.; MA, A.; XIA, H.; PENG, J.; LI, C.; SHU, J. Comparison of activated carbon and iron/cerium modified activated carbon to remove methylene blue from wastewater. **Journal of Environmental Science**, Beijing, v. 65, p. 92-102, 2018.

CHERAGHI, E.; AMERI, E.; MOHEB, A. Adsorption of cadmium ions from aqueous solutions using sesame as a low-cost biosorbent: kinetics and equilibrium studies.

**International Journal of Environmental Science and Technology**, Teerã, v. 12, n. 8, p. 2579-2592, 2015.

CHOUDRI, B. S.; BAAWAIN, M. Textiles. **Water Environment Research**, Alexandria, v. 87, n. 10, p. 1433-1445, 2016.

CORDA, N. C.; KINI, M. S. A Review on Adsorption of Cationic Dyes using Activated Carbon. *In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON RESEARCH IN MECHANICAL ENGINEERING SCIENCES*, 2017, Manipal. **Anais [..]**. Manipal: **MATEC Web of Conferences**, v. 144, p. 02022, 2018.

de COSTA, P. D.; FURMANSKI, L. M.; DOMINGUINI, L. Produção, caracterização e aplicação de carvão ativado de casca de nozes para adsorção de azul de metileno. **Revista Virtual de Química**, Niterói, v. 7, n. 4, p. 1272–1285, 2015.

de SOUZA, C. C.; CIRIANO, M. R.; SILVA, E. F; OLIVEIRA, M. A.; BEZERRA, A. C. S.; DUMONT, M. R.; SILVA, A. C.; MACHADO, A. R. T. Activated carbon obtained from cardboard tube waste of immersion thermocouple and adsorption of methylene blue. **Biomass Conversion and Biorefinery**, Alemanha, p. 1-17, 2021.

DASGUPTA, J.; SIKDER, J.; CHAKRABORTY, S.; CURCIO, S.; DRIOLI, E. Remediation of textile effluents by membrane based treatment techniques: A state of the art review. **Journal of Environmental Management**, Londres, v. 147, p. 55-72, 2015.

DEĞERMENCI, G. D.; DEĞERMENCI, N.; AYVAOĞLU, V.; DURMAZ, E.; ÇAKIR, D.; AKAN, E. Adsorption of reactive dyes on lignocellulosic waste; characterization, equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdã, v. 225, p. 1220-1229, 2019.

EGBOSIUBA, T. C.; ABDULKAREEM, A. S.; KOVO, A. S.; AFOLABI, E. A.; TIJANI, J. O.; AUTA, M.; ROOS, W. D. Ultrasonic enhanced adsorption of methylene blue onto the optimized surface area of activated carbon: adsorption isotherm, kinetics and thermodynamics. **Chemical Engineering Research and Design**, Rugby, v. 153, p. 315–336, 2020.

FITO, J.; ABRHAM, S.; ANGASSA, K. Adsorption of Methylene Blue from Textile Industrial Wastewater onto Activated Carbon of *Parthenium hysterophorus*. **International Journal of Environmental Research**, Teerã, v. 14, n. 5, p. 501–511, 2020.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 156, n. 1, p. 2-10, 2010.

FU, P.; HU, S.; XIANG, J.; LI, P.; HUANG, D.; JIANG, L.; ZHANG, A.; ZHANG, J. FTIR study of pyrolysis products evolving from typical agricultural residues. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Holanda, v. 88, n. 2, p. 117-123, 2010.

GEÇGEL, Ü.; ÖZCAN, G.; GÜRPINAR, G. Ç. Removal of methylene blue from aqueous solution by activated carbon prepared from pea shells (*Pisum sativum*). **Journal of Chemistry**, Reino Unido, v. 2013, p. 1-9, 2013.

HOLKAR, C. R.; JADHAV, A. J.; PINJARI, D. V.; MAHAMUNI, N. M.; PANDIT, A. B. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. **Journal of Environmental Management**, Londres, v. 182, p. 351-366, 2016.

KADIRI, L.; OUASS, A.; ESSAADAOU, Y.; RIFI, E. H.; LEBKIRI, I. *Coriandrum Sativum* seeds as a green low-cost biosorbent for methylene blue dye removal from aqueous solution: spectroscopic, kinetic and thermodynamic studies. **Mediterranean Journal of Chemistry**, Marrocos, v. 7, n. 3, p. 204-2016, 2018.

KAJAL, A.; SINGH, R. *Coriandrum sativum* seeds extract mitigate progression of diabetic nephropathy in experimental rats via AGEs inhibition. **PLoS ONE**, São Francisco, v. 14, n. 3, p. 0213147, 2019.

KARUNASAGAR, D.; BALARAMA KRISHNA, M. V.; RAO, S. V.; ARUNACHALAM, J. Removal and preconcentration of inorganic and methyl mercury from aqueous media using a sorbent prepared from the plant *Coriandrum sativum*. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdã, v. 118, n. 1-3, p. 133-139, 2005.

LACERDA, V. S.; LÓPEZ-SOTELO, J. B.; CORREA-GUIMARÃES, A.; NAVARRO, S. H.; SÁNCHEZ-BÁSCONES, M.; NAVAS-GARCIA, L. M.; MARTÍN-RAMOS, P.; MARTÍN-GIL, J. Rhodamine B removal with activated carbons obtained from lignocellulosic waste. **Journal of Environmental Management**, Londres, v. 155, p. 67-76, 2015.

LANA, M. M.; MOITA, A. W. Visual quality and waste of fresh vegetables and herbs in a typical retail market in Brazil. **Horticultura Brasileira**, Brasília, v. 37, n. 2, p. 161-171, 2019.

LASKAR, M. A.; ALI, S. K.; SIDDIQUI, S. The potential of *Coriandrum Sativum* L. seeds in the remediation of waste water. **International Journal of Advanced Science and Technology**, Austrália, v. 86, p. 41-50, 2016.

LASRAM, S.; ZEMNI, H.; HAMDI, Z.; CHENENAOU, Z.; HOUISSA, H.; TOUNSI, M. S.; GHORBEL, A. Antifungal and antiaflatoxinogenic activities of *Carum carvi* L., *Coriandrum sativum* L. seed essential oils and their major terpene component against *Aspergillus flavus*. **Industrial Crops and Products**, Holanda, v. 134, p. 11-18, 2019.

LI, H.; LIU, L.; CUI, J.; WANG, F.; ZHANG, F. High-efficiency adsorption and regeneration of methylene blue and aniline onto activated carbon from waste edible fungus residue and its possible mechanism. **RSC Advances**, Londres, v. 10, n. 24, p. 14262-14273, 2020.

LIM, W. C.; SRINIVASAKANNAN, C.; BALASUBRAMANIAN, N. Activation of palm shells by phosphoric acid impregnation for high yielding activated carbon. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Holanda, v. 88, n. 2, p. 181-186, 2010.

LIU T-H. Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne v. 158, n. 2, p. 129-142, 2010.

LIU, K.; OSTADHASSAN, M.; KONG, L. Multifractal characteristics of Longmaxi Shale pore structures by N<sub>2</sub> adsorption: A model comparison. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, Amsterdã, v. 168, p. 330-341, 2018.

MARTÍN-LARA, M. A.; CALERO, M.; RONDA, A.; IÁÑEZ-RODRÍGUEZ, I.; ESCUDERO, C. Adsorptive Behavior of an Activated Carbon for Bisphenol A Removal in Single and Binary (Bisphenol A—Heavy Metal) Solutions. **Water**, Basel, v. 12, n. 8, p. 2150, 2020.

MOJUDI, N.; MIRGHAFARI, N.; SOLEIMANI, M.; SHARIATMADARI H.; BELVER, C.; BEDIA, J. Phenol adsorption on high microporous activated carbons prepared from oily sludge: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Scientific Reports**, Londres, v. 9, p. 1-12, 2019.

PALLARÉS, J.; GONZÁLEZ-CENCERRADO, A.; ARAUZO, I. Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam. **Biomass and Bioenergy**, Holanda, v. 115, p. 64-73, 2018.

PATHANIA, D.; SHARMA, S.; P. SINGH, P. Removal of methylene blue by adsorption onto activated carbon developed from *Ficus carica* bast. **Arabian Journal of Chemistry**, Cairo, v. 10, p. S1445-S1451, 2017.

PINTO, M. C. E.; SILVA, D. D.; GOMES, A. L. A.; AZEVEDO, V. S.; LEITE, V. S. A.; MOARES, A. R. F.; NOVAIS, R. F.; TRONTO, J.; PINTO, F. G. Film based on magnesium impregnated biochar/ cellulose acetate for phosphorus adsorption from aqueous solution. **RSC Advances**, Londres, v. 9, n. 10, p. 5620-5627, 2019.

RAO, R. A. K.; KASHIFUDDIN, M. Adsorption properties of coriander seed powder (*Coriandrum sativum*): Extraction and pre-concentration of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) ions from aqueous solution. **Adsorption Science & Technology**, Reino Unido, v. 30, n. 2, p. 127-146, 2012.

REDDY, P. M. K.; KRUSHNAMURTY, K.; MAHAMMADUNNISA, S. K.; DAYAMANI, A.; SUBRAHMANYAM, C. H. Preparation of activated carbons from bio-waste: effect of surface functional groups on methylene blue adsorption. **International Journal of Environmental Science and Technology**, Teerã, v. 12, n. 4, p. 1363–1372, 2015.

SANGON, S.; HUNT, A. J.; ATTARD, T. M.; MENGCHANG, P.; NGERNYEN, Y.; SUPANCHAIYAMAT, N. Valorisation of waste rice straw for the production of highly effective carbon based adsorbents for dyes removal. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdã, v. 172, p. 1128-1139, 2018.

SHAHBAZI, D.; MOUSAVIL, S. A.; NAYERI, D. Low-cost activated carbon: characterization, decolorization, modeling, optimization and kinetics. **International Journal of Environmental Science and Technology**, Teerã, v. 17, p. 3935-3946, 2020.

SHANKER, U.; RANI, M.; JASSAL, V. Degradation of hazardous organic dyes in water by nanomaterials. **Environmental Chemistry Letters**, Alemanha, v. 15, n. 4, p. 623-642, 2017.

SHARMA, M. M.; SHARMA, S. K. Coriander. In: PETER, K. V. **Handbook of Herbs and Spices**. New Delhi: Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition, 2012, p. 216-249.

SOWBHAGYA, H. B. Value-added processing of by-products from spice industry. **Food Quality and Safety**, Reino Unido, v. 3, n. 2, p. 73–80, 2019.

STAVROPOULOS, G. G.; ZABANIOTOU, A. A. Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue. **Microporous and Mesoporous Materials**, Holanda, v. 82, n. 1-2, p. 79-85, 2005.

TAQUI, S. N.; YAHYA R.; HASSAN, A.; KHANUM F.; SYED, A. A. Valorization of Nutraceutical Industrial Coriander Seed Spent by the Process of Sustainable Adsorption System of Acid Black 52 from Aqueous Solution. **International Journal of Environmental Research**, Teerã, v. 13, n. 4, p. 639-659, 2019.

TAN, K. L.; HAMEED, B. H. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, Tawain, v. 74, p. 25-48, 2017.

THABEDE, P. M.; SHOOTO, N. D.; NAIDOO, E. B. Removal of methylene blue dye and lead ions from aqueous solution using activated carbon from black cumin seeds. **South African Journal of Chemical Engineering**, Holanda, v. 33, p. 39-50, 2020.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; F. S. W. SING, F. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, Oxford, v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 2015.

TSONCHEVAA, T.; MILEVA, A.; TSYNTSARSKI, B.; PANEVA, B.; SPASSOVA, I.; KOVACHEVA, D.; VELINOV, N.; KARASHANOVA, D.; GEORGIEVA, B.; PETROV, N. Activated carbon from Bulgarian peach stones as a support of catalysts for methanol decomposition. **Biomass and Bioenergy**, Holanda, v. 109, p. 135-146, 2018.

WANG, J.; GUO, X. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdã, v. 390, p. 122156-122173, 2020.

WEI, J-N.; LIU, Z-H.; ZHAO, Y-P.; ZHAO, L-L.; XUE, T-K.; LAN, Q-K. Phytochemical and bioactive profile of *Coriandrum sativum* L. **Food Chemistry**, Londres, v. 286, p. 260-267, 2019.

XU, F.; YU, J.; TESSO, T.; DOWELL, F.; WANG, D. Qualitative and quantitative analysis of lignocellulosic biomass using infrared techniques: A mini-review. **Applied Energy**, Londres, v. 104, p. 801-809, 2013.

YASEEN, D. A.; SCHOLZ, M. Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. **International Journal of Environmental Science and Technology**, Teerã, v. 16, n. 2, p. 1193–1226, 2019.

YU, B.; JIANG, G.; CAO, C.; LEI, N.; LI, C.; EVARISTE, U.; MA, P. Preparation and electrochemical properties of ultra-high specific surface area N-doped biomass-porous carbon. **Journal of Energy Storage**, Reino Unido, v. 30, p. 101537-101541, 2020.

ZHOU, J.; LUO, A.; ZHAO, Y. Preparation and characterisation of activated carbon from waste tea by physical activation using steam. **Journal of the Air & Waste Management Association**, Pittsburg, v. 68, n. 12, p. 1269-1277, 2018.

ZHU, J.; LI, Y.; XU, L.; LIU, Z. Removal of toluene from waste gas by adsorption-desorption process using corncob-based activated carbons as adsorbents. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, Nova York, v. 165, p. 115-125, 2018.

ZIĘZIO, M.; CHARMAS, B.; JEDYNAK, K.; HAWRYLUK, M.; KUCIO, K. Preparation and characterization of activated carbons obtained from the waste materials impregnated with phosphoric acid(V). **Applied Nanoscience**, Nova Zelândia, v. 10, n. 12, p. 4703–4716, 2020.

## **CAPÍTULO 4 - PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO DERIVADO DE TUBOS DE PAPELÃO EMPREGADOS EM TERMOSENSORES E ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DO AZUL DE METILENO**

### **4.1 Introdução**

Em 2019, a indústria siderúrgica brasileira produziu cerca de 32,5 milhões de toneladas (IABR, 2020) de aço bruto por meio da siderurgia e processo de fundição. Na siderurgia, o aço líquido é vazado para etapa de lingotamento contínuo, onde é solidificado e moldado na forma de lingotes (IABR, 2018). No processo de solidificação, ocorre a medição da temperatura do metal líquido utilizando sensor termopar. Nessa etapa, a maioria dos produtores de aço utiliza o termopar tipo S (10% Pt/Rh e Pt) (BARBOSA; SUDA; MARTINS, 2007) que acopla na sua extremidade um tubo de papelão descartado a cada processo.

Esses tubos de papelão são confeccionados em papel *kraft* reciclado (SALADO, 2006; PICCOLI, 2013), com comprimento conforme a necessidade do usuário (ECIL MET TEC, 2015). Assim, após o uso do material é gerado quantidades significativas de resíduo de tubo de papelão (TP). Uma forma de contornar esse problema é através da utilização do TP na preparação ou produção de material de maior valor agregado, transformando o resíduo em matéria-prima.

Nesse sentido, o uso do TP como fonte precursora para produção de carvão ativado (CA) torna-se uma alternativa sustentável nos processos de adsorção (DANISH; AHMAD, 2018; BHATNAGAR et al., 2013). Este fenômeno de superfície comum na fase líquida e gasosa se aplica a muitos processos de purificação. O principal uso do CA é o tratamento de água, gás e efluentes industriais (PAP et al., 2017; NAYL et al., 2017; RAHMAN et al., 2019; MELLA et al., 2019), mas também é útil na metalurgia, por exemplo, para recuperação de ouro de solução de cianeto (ARAUJO et al., 2009; de SOUZA, 2012). A expectativa de investimento no mercado global de CA é de cerca de US\$ 7,3 bilhões até 2030 (TMR, 2020).

No Brasil, a produção de carvões ativados envolve matérias-primas vegetais, como casca de coco (MORAIS et al., 2019), caroço de pêssgo (SILVA; de LIMA; QUINAIA, 2019), casca de licuri (SÁ et al., 2017), bambu (SANTANA et al., 2018) e madeira em geral (BORGES et al., 2015; ARRUDA; ANDRADE; JÚNIOR, 2015; LINHARES; MARCÍLIO; MELO, 2016). A simplicidade de obtenção do material (pirólise e ativação) e as excelentes propriedades

físico-químicas (poros de tamanhos ajustáveis e grande área de superfície) coloca-o como alternativa frente a outros adsorventes (COSSUTTA et al., 2020; HASSAN et al., 2020). A utilização do CA pode ser considerada uma alternativa sustentável e de baixo custo. Portanto, o objetivo deste estudo foi investigar o potencial do tubo de papelão como matéria-prima para a produção de CA. Também foi objetivo deste trabalho avaliar a capacidade adsortiva do CA obtido do tubo de papelão na remoção do corante azul de metileno (AM).

## 4.2 Materiais e Métodos

### 4.2.1 Materiais

Os resíduos de tubo de papelão (TP) do termopar de imersão tipo S foram obtidos por doação de uma indústria siderúrgica localizada em João Monlevade, Minas Gerais, Brasil. O ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) e o bicarbonato de sódio ( $NaHCO_3$ ) foram usados na preparação de CA. As purezas desses reagentes foram de 85% e 99% (Synth), respectivamente. O azul de metileno (AM), um corante catiônico de grau analítico adquirido da Dinâmica Química Contemporânea (Brasil) foi escolhido como o modelo de adsorvato, utilizado sem purificação adicional.

### 4.2.2 Preparação e caracterização da matéria-prima

O resíduo de tubo de papelão (TP) (Fig. 1a) foi submetido a moagem no moinho planetário de esferas (FRITSCH PULVERISETTE). Para tanto, o TP foi triturado por agitação em meio a 100 esferas de diâmetro de 20 mm, em um recipiente de zircônia de 500 mL, por 15 min a 300 rpm, até obter uma granulometria inferior a 0,297 mm (Fig 1b).



**Figura 1** – (a) Fotografia do resíduo de tubo de papelão (TP) e (b) TP após a moagem em moinho planetário

### 4.2.3 Preparação do carvão ativado de TP

Para a produção do CA, 10 g do TP processado foram submetidas à ativação química. 10 mL de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) foram adicionados ao material precursor sob agitação manual por 3 min. A mistura resultante foi lavada com água destilada e encaminhada ao forno mufla por 3 h, a 300 °C. Após o resfriamento, o material foi lavado com solução de bicarbonato de sódio 1% (m/v) (ALBADARIN et al., 2011), seguido de lavagem com água destilada e secagem na estufa por 24 h a 60 °C. O CA obtido foi codificado como CA-TP. O rendimento (R%) do processo de produção foi calculado com base na quantidade de material colocada para carbonização e a quantidade de CA produzida, dado pela Eq. 1 (BORGES et al., 2016).

$$R (\%) = \left(\frac{m}{m_0}\right) \times 100 \quad (1)$$

Em que: m e  $m_0$  correspondem a massa final do CA-TP (g) e a massa seca do TP (g), respectivamente.

### 4.2.4 Caracterização do TP e CA-TP

A quantificação da porcentagem de carbono, nitrogênio e hidrogênio do TP ocorreu através da análise elementar utilizando analisador elementar Perkin-Elmer 2400 CHN. Os grupos funcionais do TP e do CA-TP foram caracterizados por Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), utilizando o Nicolet 6700 FTIR (Thermo Scientific). As características cristalinas dos materiais foram analisadas pelo padrão de Difração de Raios X utilizando um difratômetro SHIMADZU (modelo XRD-7000 compacto, polivalente e equipado com um goniômetro vertical Theta-Theta). Além disso, um tubo de cobre (Cu) de Raios X, com 40,0 kV de tensão e corrente elétrica de 30,0 mA, foi utilizado com uma varredura de  $0,02\theta$  variando de 10 a 80 ° a uma velocidade de 2 °/min.

O TP e o CA-TP foram degradados termicamente em analisador termogravimétrico (Hitachi, STA 7300). As análises foram realizadas de 25 a 1000 °C, a 10 °C  $min^{-1}$ , sob atmosfera de nitrogênio e amostras com massas em torno de 10 mg. A composição química do CA-TP foi obtida por Fluorescência de Raios X (FRX) realizada em Shimadzu (EDX-720) com atmosfera de vácuo e fonte de ródio (Rh), detector de semicondutor Si (Li) e colimador

de 10 mm, com as tensões do tubo de 50 kV (Ti-U) e 15 kV (Na-Sc), suas energias de operação eram de 40 a 4,4 keV, respectivamente.

O estudo da morfologia do TP e CA-TP ocorreu através do Microscópio eletrônico de varredura (MEV), e suas análises ocorreram em equipamento de baixo vácuo da Hitachi, modelo TM 3000. As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio de CA-TP foram obtidas em equipamento Nova 2200 Quantachrome em 77 K. A amostra foi previamente degaseificada a 300 °C por até 12 h sob vácuo. As medições da área de superfície específica foram realizadas através do método BET ( $S_{\text{BET}}$ ) (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938), e a distribuição do tamanho dos poros foi calculada usando modelos de teoria de densidade não local (NLDFT) considerando os poros dos modelos encontrados em amostras CA como placas gráficas separadas por fenda (KWIATKOWSKI, VANESSA, CELZARD, 2019). Finalmente, o potencial zeta (PZ) foi determinado após a dispersão de 1 mg de CA-TP em água desionizada utilizando o Malvern Zeta Sizer, modelo Nano-ZS90.

#### **4.2.5 Adsorção em batelada do AM em CA-TP**

Os experimentos de adsorção foram realizados utilizando soluções aquosas do AM. Uma solução estoque do AM ( $1000 \text{ mg L}^{-1}$ ) foi preparada com água destilada. Soluções com diferentes concentrações (50, 100, 200, 400, 600, 800  $\text{mg L}^{-1}$ ) foram obtidas por diluição. As técnicas de adsorção em batelada foram realizadas variando o tempo de contato, a dosagem do adsorvente, o pH inicial da solução, a temperatura e a concentração inicial para avaliar a capacidade de adsorção do CA-TP e a eficiência na remoção do AM. Os ensaios foram realizados em Erlenmeyer de 125 mL, com 25 mL de solução do AM, agitados em mesa agitadora com velocidade de 150 rpm. Para o ensaio de tempo de contato, dosagem de CA-TP e temperatura utilizaram concentração inicial de  $400 \text{ mg L}^{-1}$  do AM em pH 6.

Para o ensaio de tempo de contato foi utilizado a massa de 0,100 g de CA-TP, sendo agitados em tempos de 1, 3, 9, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 min. O ensaio de dosagem foi realizado utilizando massas de 0,100, 0,120, 0,160 e 0,200 g de CA-TP e o efeito do pH inicial da solução foi avaliado nos valores de pH de 2, 4, 6, 8 e 10 com 0,160 g de CA-TP, a 25 °C, por 90 min. O efeito da temperatura foi avaliado utilizando massa de 0,160 g em soluções com 35, 45 e 55 °C por 90 min. O efeito da concentração inicial do AM na remoção da concentração de corante foi realizado em diferentes concentrações iniciais (50, 100, 200, 400, 600, 800 e  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ ),

utilizando 0,160 g de CA-TP na solução com pH 6, a 55 °C, por 90 min. Finalmente, um novo lote de experimentos foi realizado para estudar os modelos cinéticos em condições ótimas. Em todos os experimentos, após atingir o tempo de investigação, as misturas foram filtradas e a concentração remanescente monitorada por espectroscopia UV/Vis no comprimento de onda de 665 nm. A capacidade de adsorção em equilíbrio ( $q_e$ ), a capacidade de adsorção no tempo ( $q_t$ ) e a eficiência de remoção (R) foram calculadas conforme a Eq. (2), Eq. (3) e Eq. (4), respectivamente (ACHARYA et al., 2020).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2)$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (3)$$

$$R = \frac{(C_0 - C_e)100}{C_0} \quad (4)$$

Em que:  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) são a capacidade de adsorção em equilíbrio e a capacidade de adsorção a qualquer momento (t, min), respectivamente.  $C_0$  e  $C_e$  correspondem a concentração inicial e final na fase líquida ( $\text{mg L}^{-1}$ ), respectivamente.  $C_t$  é a concentração da fase líquida de AM no momento (t). t tempo (min). R é a eficiência da remoção (%). V é o volume da solução (L) e m é a massa do adsorvente (g).

#### 4.2.6 Modelos cinéticos e isotermas de adsorção

O modelo de pseudo-primeira ordem (Eq. 5) (ACHARYA et al., 2020), o modelo de pseudo-segunda ordem (Eq. 6) (ACHARYA et al., 2020), o modelo Elovich (Eq. 7) e o modelo de difusão intrapartícula (Eq. 8) (EGBOSIUBA et al., 2020) foram aplicados aos dados experimentais.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e + k_1 t \quad (5)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

$$q_t = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(\alpha\beta) + \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln t \quad (7)$$

$$q_t = k_D t^{\frac{1}{2}} + C \quad (8)$$

Em que:  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) são capacidade de adsorção em equilíbrio e capacidade de adsorção a qualquer momento ( $t$ , min), respectivamente.  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ),  $k_2$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ),  $k_D$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ ) e  $\alpha$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) são as constantes de velocidade de adsorção equivalentes,  $\beta$  é a constante de dessorção ( $\text{g mg}^{-1}$ ) e  $C$  a constante da espessura da camada limite ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

O equilíbrio de adsorção foi analisado por meio do tratamento dos dados experimentais com os modelos matemáticos de Langmuir (Eq. 9), Freundlich (Eq. 10) (CHENG et al., 2018), Temkin (Eq. 11 e 11.1) (ACEMIOĞLU, 2019) e Dubinin–Radushkevich (Eq. 12) (EGBOSIUBA et al., 2020).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_L q_m} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (9)$$

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (10)$$

$$q_e = B \ln k_T + B \ln C_e \quad (11)$$

$$B = \frac{RT}{b_t} \quad (11.1)$$

$$\ln q_e = \ln q_s - k_{ad} \mathcal{E}^2 \quad (12)$$

Em que:  $q_m$  é a quantidade adsorvida por unidade de massa de adsorvente correspondente à cobertura completa dos sítios adsorptivos ( $\text{mg g}^{-1}$ ).  $K_L$  é a constante de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ ).  $K_F$  é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich ( $\text{mg}^{1-(1/n)} (\text{g}^{-1}) \text{L}^{1/n}$ ) e  $1/n$  é a constante relacionada à heterogeneidade da superfície.  $k_T$  é a constante relacionado à energia de ligação máxima ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $B$  ( $\text{J mol}^{-1}$ ) relacionado ao calor de adsorção e  $b_t$  indica constante de Temkin.  $R$  constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) e  $T$  é a temperatura (K).  $q_s$  é a capacidade

de saturação isotérmica teórica ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $k_{ad}$  é a constante de Dubinin–Radushkevich ( $\text{mol}^2 \text{k}^{-1} \text{J}^{-2}$ ) e  $\mathcal{E}$  é o potencial de Polanyi.

A área de superfície estimada por meio da adsorção do AM foi obtida pela Equação 13 (STAVROPOULOS; ZABANIOTOU, 2005).

$$S_{AM} = q_m S_{AM}^0 \quad (13)$$

Em que:  $S_{AM}^0$  é a área superficial do AM ( $1.93 \text{ m}^2 \text{ mg}^{-1}$ ).

#### 4.2.7 Termodinâmica de adsorção

Os parâmetros termodinâmicos para a adsorção do AM no CA-TP, tais como variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), variação da entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) e variação da entropia ( $\Delta S^\circ$ ) foram determinados usando a equação de Van't Hoff, conforme mostrado na Eq. (14) e Eq. (15) (EGBOSIUBA et al., 2020).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k_d \quad (14)$$

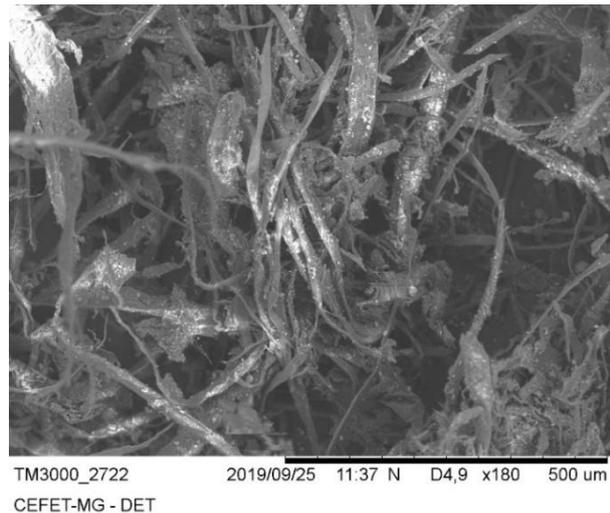
$$\ln k_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (15)$$

Em que:  $k_d$  é a constante de equilíbrio de adsorção e é equivalente a  $q_e c_e^{-1}$ .  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  são as variações da energia livre de Gibbs ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ), da entalpia ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) e da entropia ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ), respectivamente.  $R$  é a constante universal de gases ( $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) e  $T$  é a temperatura (K).

### 4.3 Resultados e discussão

#### 4.3.1 Caracterização do TP e CA-TP

A Figura 2 apresenta a micrografia do TP, observa-se na superfície quantidades consideráveis de partículas micrométricas além da celulose fibrosa (SRIDHAR; PARK, 2020). O contraste observado sugere a presença de elementos com alto número atômico.



**Figura 2** - Micrografia do tubo de papelão (TP) com ampliação de x180

A quantidade de carbono, hidrogênio e nitrogênio no TP foi determinada por meio da análise elementar (CHN), o resultado é mostrado na Tabela 1. A quantidade de carbono no TP (39,29%) demonstra o potencial desse resíduo para tornar-se uma estrutura carbonácea altamente porosa (POLLARD et al., 1992). O percentual restante é relativo ao oxigênio e outros elementos não detectados.

**Tabela 1** - Composição elementar do tubo de papelão (TP)

Amostra	Elementos (%)		
	C	H	N
TP	39,29	5,87	1,32

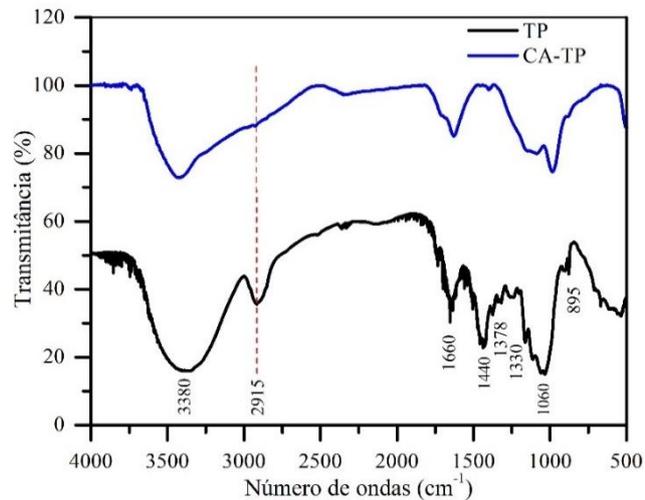
Na literatura é possível encontrar vários estudos que relatam a utilização de diversos resíduos como matéria-prima para a produção de CA (BORGES et al., 2015; MORAIS et al., 2019; SÁ et al., 2017; SILVA; de LIMA; QUINAIA, 2019; de SOUZA; de CARVALHO, 2020). Assim, há uma produção mais limpa e redução de custos. Neste estudo, o CA-TP (Figura 3) foi produzido com um rendimento de 28,6%, esse valor é consistente com os rendimentos relatados para a produção do CA por meio de outros precursores. Para exemplificar, pode-se citar: maracujá doce (*Passiflora ligularis*) com rendimento de 36,12% (ANDIA et al., 2020) e a semente de umbuzeiro (*Spondias tuberosa* L.) que possibilitou um rendimento de 14,4% (SANGON et al., 2018).



**Figura 3** – Fotografia do carvão ativado do tubo de papelão (CA-TP)

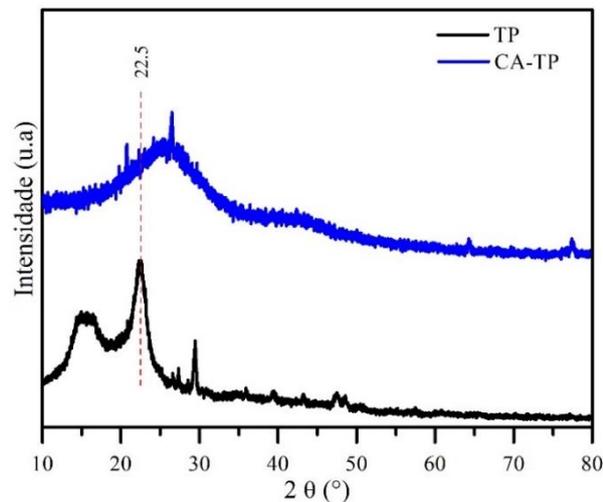
Os grupos funcionais são essenciais para a avaliação das propriedades de adsorção. Portanto, a FTIR foi aplicada para identificar esses grupos qualitativamente. A Fig. 4 mostra os espectros do TP e do CA-TP. Observa-se a natureza celulósica do TP. As bandas em 3380 e 1330  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas, respectivamente, ao estiramento e a deformação angular assimétrica no plano da hidroxila (-OH). A banda de absorção em 2915  $\text{cm}^{-1}$  é característica de estiramento axial de C-H. Já a banda em 1378  $\text{cm}^{-1}$  corresponde à deformação angular de grupos metileno (-CH<sub>2</sub>-) (YANG; SONG; YAN, 2013). A banda observada em aproximadamente 1660  $\text{cm}^{-1}$  foi associada à deformação angular de O-H das moléculas de água absorvidas na celulose (PASCHOAL et al., 2015) e a banda em 1060  $\text{cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento dos grupos éter (C-O-C). A banda de absorção em 895  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao alongamento C-O-C da ligação  $\beta$ - (1-4)-glicosídica (JIAO; MA; DAI, 2015).

Para o espectro CA-TP, as bandas em torno de 3414  $\text{cm}^{-1}$  e 1621  $\text{cm}^{-1}$  foram associadas à presença de água adsorvida. As bandas em 1086  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas a álcoois (R-OH), enquanto aquelas em torno de 1150  $\text{cm}^{-1}$  indicam grupos C-O, característicos de ésteres, éter, fenóis e ácidos orgânicos. Finalmente, a banda em cerca de 800  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída à vibração de alongamento nas ligações C-H e CH=CH<sub>2</sub> em estruturas aromáticas (GAO et al., 2013). Vale ressaltar que a ausência da banda em aproximadamente 2929  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída aos estiramentos simétricos e assimétricos de grupos CH<sub>2</sub>, mostra a ocorrência da carbonização do TP.



**Figura 4** - Espectros do FTIR do tubo de papelão (TP) e do carvão ativado de tubo de papelão (CA-TP)

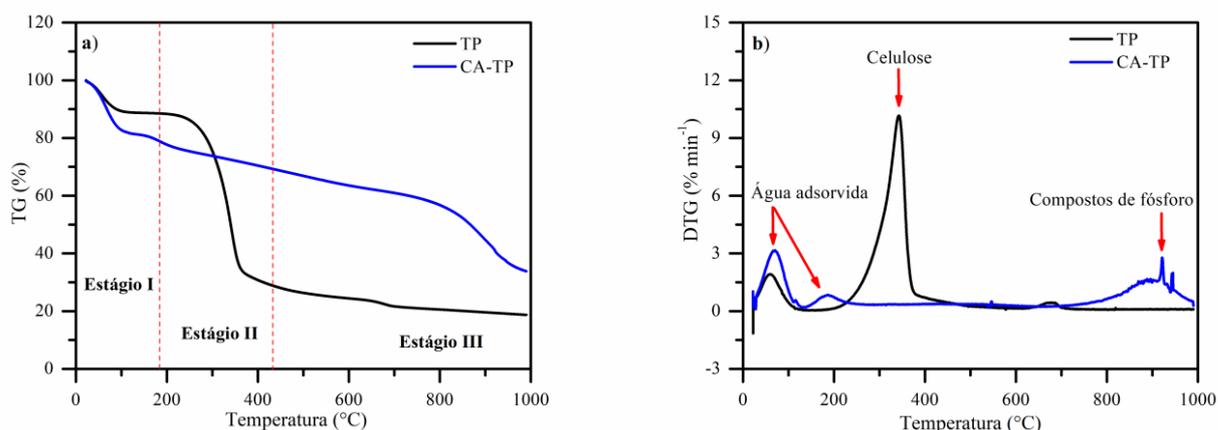
A Figura 5 mostra os difratogramas de TP e do CA-TP. O perfil de difração de TP com uma banda em  $2\theta = 22,5^\circ$  e duas difrações sobrepostas em  $2\theta = 14,5^\circ$  e  $16,3^\circ$  foi atribuída à celulose (ZHANG et al., 2018). O pico em  $2\theta = 29,5^\circ$  é atribuído ao  $\text{CaCO}_3$  usado no processo de fabricação do papelão (DAMNALI; ESKIZEYBEK, 2019). O padrão de DRX do CA-TP mostrou uma banda larga centrada em  $2\theta = 25^\circ$ . Este padrão indica que o CA-TP tem principalmente uma estrutura amorfa (CAZETTA et al., 2016). Além disso, o alargamento do pico é indicativo da decomposição da celulose durante a pirólise do TP. Esta observação é ainda corroborada pelo espectro FTIR (Fig. 4).



**Figura 5** - Difratograma do tubo de papelão (TP) e do carvão ativado de tubo de papelão (CA-TP)

As estabilidades térmicas e as temperaturas de decomposição do TP e CA-TP foram investigadas, a Figura 6 mostra seus termogramas TG e DTG, respectivamente. A decomposição do precursor é caracterizada por uma perda de massa composta por três estágios. A perda de massa inicial (11,5%) ocorreu entre 40 e 180 °C atribuída à evaporação da água adsorvida. Alguns extrativos também podem ser liberados nesta fase (RATHORE; PAWAR; PANWAR, 2021). O segundo estágio, com temperatura variando de 180-430 °C, corresponde à decomposição da celulose presente no TP, com perda de massa de 60%. No último estágio, variando de 430 a 700 °C, a perda de massa diminuiu gradativamente a taxas consideravelmente menores. Na faixa entre 22 a 990 °C, a perda de massa total foi de 81% (Fig. 24 a).

Para o CA-TP, o resultado da análise térmica mostrou perda de massa entre 40 e 180 °C, correspondendo à evaporação da água adsorvida. Entre 180 e 430 °C a perda de massa foi lenta e equivalente a 10%, sugerindo boa estabilidade térmica do adsorvente. Este evento pode estar associado à liberação de dióxido de carbono, decorrente da decomposição de grupos funcionais carboxílicos (Fig. 6a) (HOLTZ et al., 2008). A ausência de picos entre 180 e 430 °C no DTG para CA-TP indicou a decomposição completa da celulose do TP durante a preparação do carvão ativado (CA-TP). Esses dados são corroborados com os resultados obtidos com FTIR (Fig. 4) e com DRX (Fig. 5). Também vale a pena mencionar que a perda de massa observada entre 750–980 °C é, provavelmente, devido à volatilização de diferentes compostos de fósforo (Fig. 6b) (SUÁREZ-GARCÍA; MARTÍNEZ-ALONSO; TASCÓN, 2004; NAHIL; WILLIAMS, 2012; MI et al., 2015).



**Figura 6** – (a) TG e (b) DTG do tubo de papelão (TP) e do carvão ativado de tubo de papelão (CA-TP)

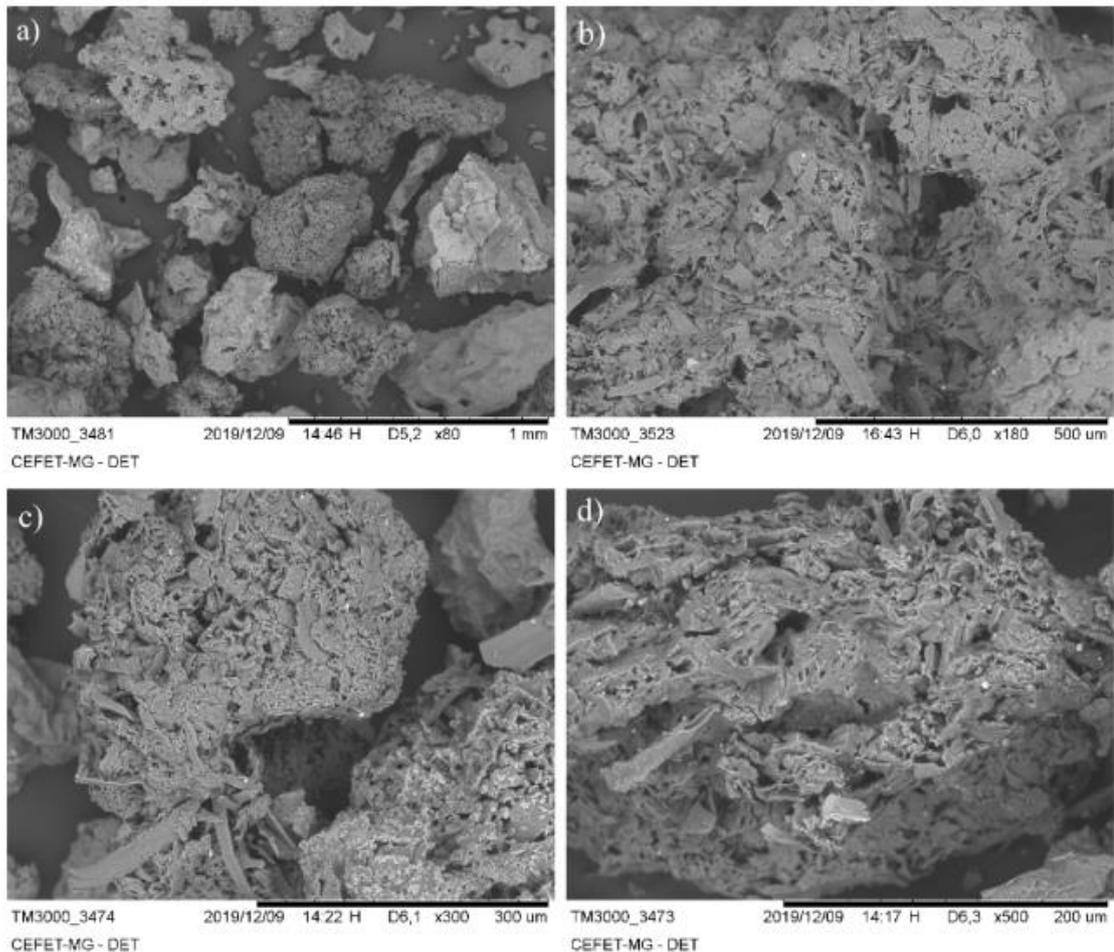
Essa hipótese é reforçada com os resultados obtidos pela FRX (Tabela 2), pois revelou o fósforo como um dos principais elementos. De fato, esse resultado era esperado, visto que a indicou a presença de ferro e cálcio no CA-TP. Esses elementos podem ter diferentes origens, como no processo de produção do TP e na sua utilização como isolante térmico. No CA-TP, o ferro e o cálcio podem contribuir para as propriedades de adsorção de compostos orgânicos.

**Tabela 2** - Composição química por FRX do carvão ativado de tubo de papelão (CA-TP)

Composição química	Percentual (%)
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	79,782
CaO	9,035
SiO <sub>2</sub>	6,850
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,836
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,850
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,843
SO <sub>3</sub>	0,430
ZrO <sub>2</sub>	0,351
CuO	0,023

O potencial zeta (PZ) do adsorvente também é um fator que afeta a capacidade de adsorção (QIN et al., 2018). O PZ da superfície do CA-TP foi de -2,11 mV, demonstrando que sua superfície é carregada negativamente em um meio aquoso. Além disso, essa carga resulta em forças de repulsão entre as partículas e, conseqüentemente, reduz sua aglomeração (GANASH; AL-JABARTI; ALTUWIRQI, 2019), favorecendo a adsorção de espécies catiônicas, por exemplo, o corante AM (AMODE et al., 2016).

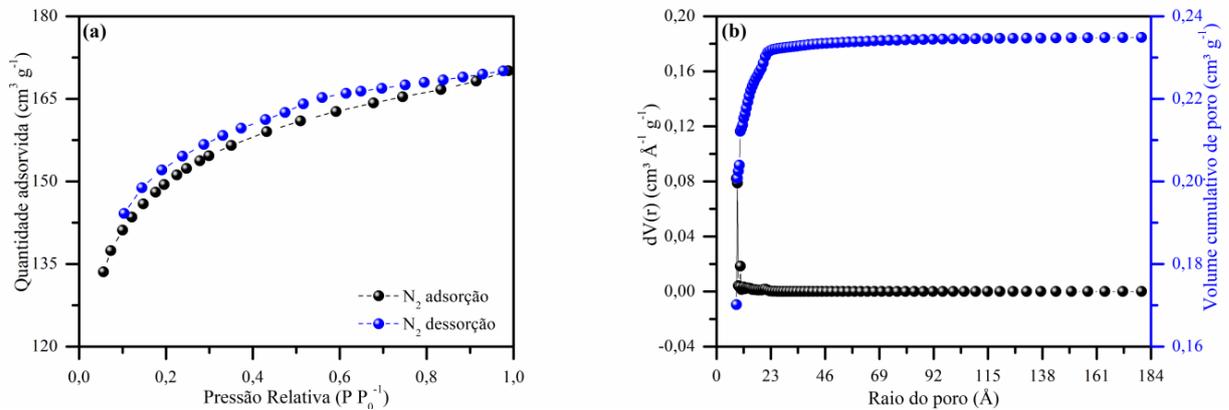
Por outro lado, a porosidade é fundamental para o entendimento dos fenômenos físico-químicos que regem a interação adsorvato/adsorvente. Nesse sentido, as imagens obtidas por MEV revelaram que a superfície do CA-TP é irregular e possui uma estrutura de alta porosidade devido ao uso do agente ativador associado ao processo de pirólise (Fig. 7) (de COSTA; FURMANSKI; DOMINGUINI, 2015).



**Figura 7** - Micrografias do carvão ativado de tubo de papelão (CA-TP) com ampliação de (a) x80, (b)x180, (c)x300 e (c) x500

A isoterma de adsorção/dessorção de  $N_2$  permite um melhor entendimento da estrutura porosa dos materiais, revelando informações qualitativas sobre o mecanismo de adsorção. Conforme a classificação da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), a curva de isoterma de adsorção CA-TP (Fig. 8a) é descrita como uma isoterma Tipo I, inferindo-se a presença de microporos no adsorvente (LABIED et al., 2018). Para entender melhor a porosidade do CA-TP utilizou-se a distribuição de tamanho de poro NLDFT (Fig. 8b). Os resultados indicaram tamanho de poro com alta concentração em torno de  $9 \text{ \AA}$ , correspondendo a 92% da distribuição de tamanho de poro. Na faixa correspondente de  $10 \text{ \AA}$  a  $40 \text{ \AA}$ , há uma distribuição discreta e mais homogênea de tamanho de poro, correspondendo a cerca de 8%. O volume cumulativo dos poros permanece praticamente constante em  $0,23 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  acima de um diâmetro de poro de  $40 \text{ \AA}$ . Uma largura de meio poro corresponde a um diâmetro de poro de  $8,44 \text{ \AA}$ . A área superficial é outra característica essencial, pois resultará em maior capacidade

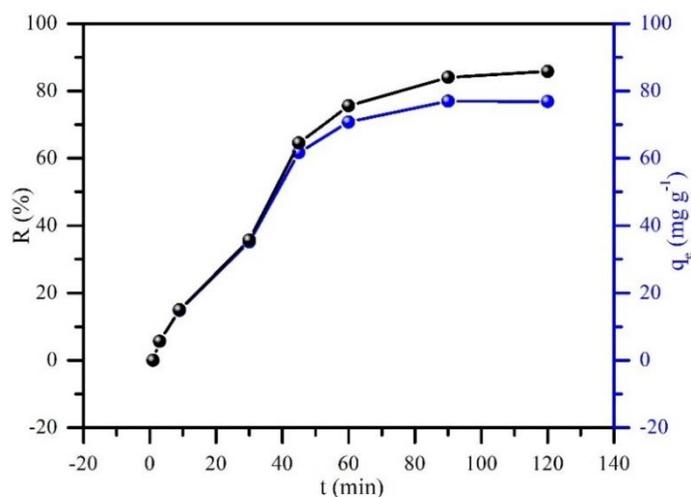
de adsorção (MAIA et al., 2021). A área superficial específica obtida pelo método BET foi de  $468,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .



**Figura 8** – (a) Isoterma de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  sobre o carvão ativado de tubo de papelão (CA-TP) (b) Distribuição, tamanho e volume dos poros obtidos para o CA-TP ajustado ao modelo de adsorção NLDFT

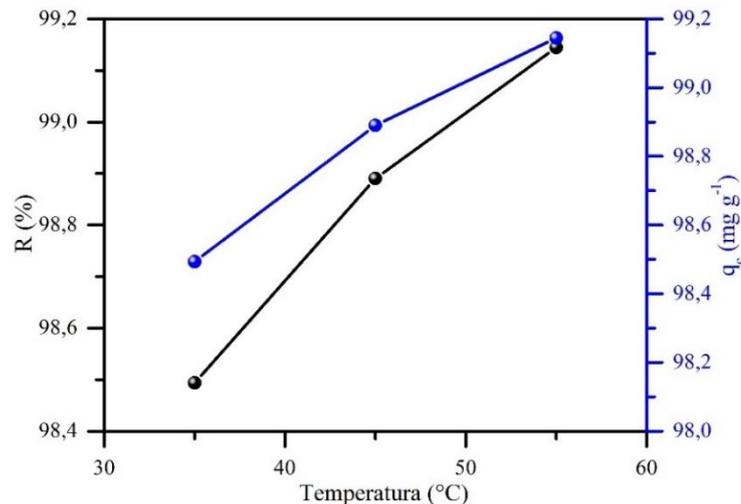
#### 4.3.2 Parâmetros de otimização do processo de adsorção

A Figura 9 apresenta o efeito do resultado do tempo de contato na adsorção do AM no CA-TP. Observa-se que a quantidade adsorvida do AM aumentou com um maior tempo de contato. Os resultados obtidos mostraram que a eficiência de remoção aumentou rapidamente nos primeiros 9 min (35,7%) e permaneceu quase constante após 90 min (85,8%), indicando a saturação dos sítios ativos na superfície do adsorvente (EGBOSIUBA et al., 2020). Portanto, o tempo de contato de 90 min foi usado para os demais experimentos.



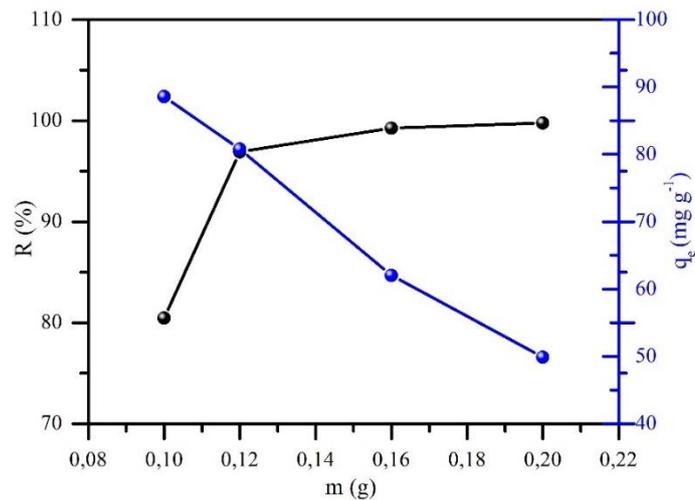
**Figura 9** - Efeito do tempo de contato na adsorção do AM no carvão ativado de tubo de papelão (CA-TP) com  $C_0$  de  $400 \text{ mg L}^{-1}$ , massa de  $0,100 \text{ g}$  do CA-TP, volume da solução de  $25 \text{ mL}$  do AM, pH inicial da solução de 6 e temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$

A temperatura é outro parâmetro essencial para o estudo de adsorção e foi investigada na faixa de 35, 45 e 55 °C (Fig. 10). Verificou-se que o aumento da temperatura favoreceu a capacidade de adsorção e, conseqüentemente, a um maior percentual de remoção do adsorvato. Além disso, pode-se inferir a natureza endotérmica do processo de adsorção do AM na superfície do adsorvente. Geçgel et al. (2013) observaram o mesmo comportamento utilizando CA oriundo de cascas de ervilhas.



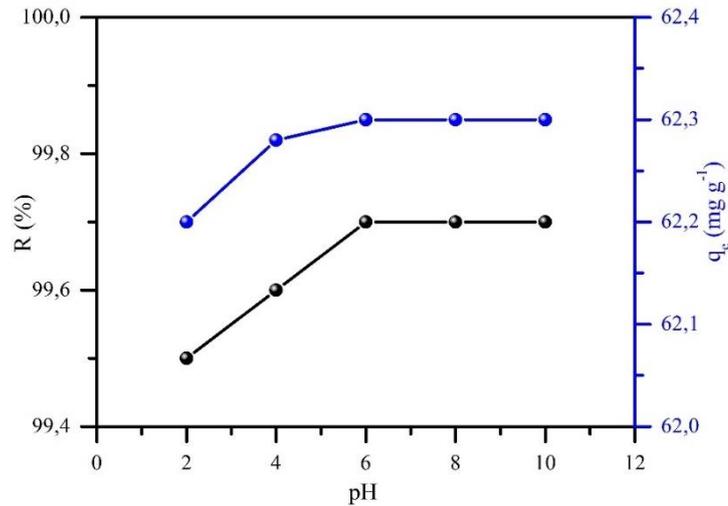
**Figura 10** – Efeito da temperatura na remoção do AM na superfície do carvão ativado de tubo de papelão (CA-TP) com  $C_0$  de  $400 \text{ mg L}^{-1}$ , massa de  $0,100 \text{ g}$  do CA-TP, tempo de  $90 \text{ min}$ , volume da solução de  $25 \text{ mL}$  do AM, pH inicial da solução de  $6$

A Figura 11 mostra o efeito das dosagens de CA-TP na capacidade de adsorção e na eficiência de remoção do AM. Observou-se que a capacidade de adsorção diminuiu com o aumento da quantidade do adsorvente, mas, a eficiência de remoção aumentou. Essa observação pode ser compreendida devido ao aumento da área superficial e à disponibilidade de mais locais de adsorção. Pode-se verificar que massas acima de  $0,160 \text{ g}$  têm o percentual de eficiência de remoção quase constante. Portanto, optou-se em utilizar  $0,160 \text{ g}$  de CA-TP para os experimentos subsequentes. Vale ressaltar também que comportamento semelhante quanto à eficiência de remoção e capacidade de adsorção foi observado na adsorção do AM em CA obtido de sementes de azeitona (*Elaeagnus angustifolia*) (BAYTAR; CEYHAN; SHAIN, 2020).



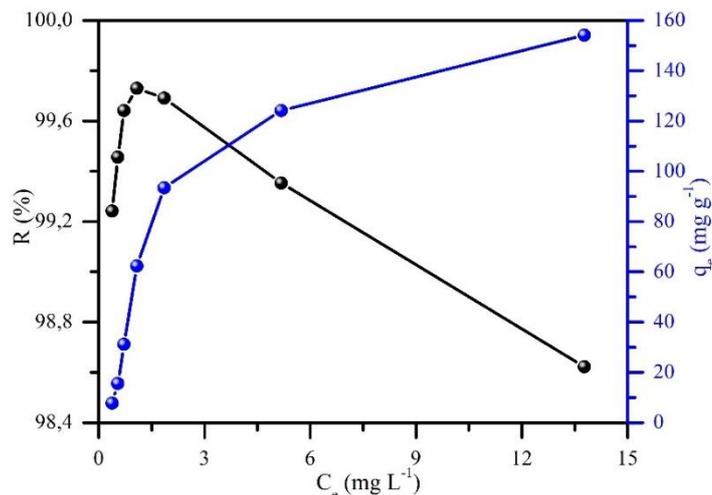
**Figura 11** – Efeito da dosagem do carvão ativado de tubo de papelão (CA-TP) na remoção do AM com  $C_0$  de  $400 \text{ mg L}^{-1}$ , tempo de 90 min, volume da solução de 25 mL do AM, pH da solução de 6 e temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$

O pH da solução é outro parâmetro importante do processo de adsorção. A Figura 12 exibe o efeito de diferentes valores de pH na remoção do AM em CA-TP. Nota-se que o percentual de remoção ficou entre 99,5 e 99,7%, não demonstrando diferença significativa quando ocorreu variação de pH inicial da solução. Entre o pH 6 e 10, a capacidade de adsorção ( $62,3 \text{ mg g}^{-1}$ ) e a eficiência de remoção (99,7%) foram quase constantes. Dessa maneira, o pH 6 foi mantido para os demais ensaios. Deve-se destacar que a adsorção aumentou (entre pH 2 e 6) devido aos mecanismos que envolvem as interações entre o AM e a superfície carregada negativamente do CA-TP ( $-2,11 \text{ mV}$ ). Estudo realizado por Kuang, Zhang e Zhou (2020) demonstraram que a taxa de adsorção do AM por CA modificado através de surfactantes em meio aquoso adequou-se melhor em faixas mais altas de pH. As condições ótimas para adsorção do AM em CA-TP foram de tempo de 90 min, massa de 0,160 g, temperatura de  $55 \text{ }^\circ\text{C}$  e pH inicial da solução de 6.



**Figura 12** – Efeito do pH no processo adsorptivo do AM pelo carvão ativado de tubo de papelão (CA-TP) com  $C_0$  de  $400 \text{ mg L}^{-1}$ , massa de  $0,160 \text{ g}$  do CA-TP, tempo de  $90 \text{ min}$ , volume da solução de  $25 \text{ mL}$  do AM e temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$

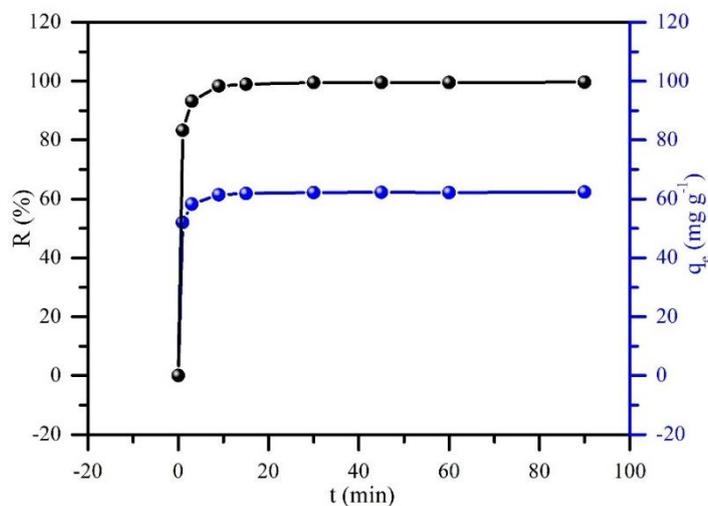
O efeito da concentração inicial do AM é exibido na Figura 13. Observa-se que ocorreu a diminuição do percentual de remoção do AM,  $99,2\%$  para  $98,6\%$ , devido ao aumento da concentração de  $50$  para  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ . Em contrapartida, a capacidade de adsorção aumentou de  $7,7$  a  $154,1 \text{ mg g}^{-1}$ . Isto se deve à aceleração da difusão das moléculas do adsorvato, pois ocorreu aumento da força motriz do gradiente de concentração com a elevação da concentração inicial. Baytar et al. (2020) relataram comportamento semelhante utilizando CA obtido de sementes de azeitona.



**Figura 13** – Efeito da concentração na remoção do AM no carvão ativado de tubo de papelão (CA-TP) a  $55 \text{ }^\circ\text{C}$  com massa de  $0,160 \text{ g}$  do CA-TP, tempo de  $90 \text{ min}$ , volume da solução de  $25 \text{ mL}$  do AM e pH inicial da solução de  $6$

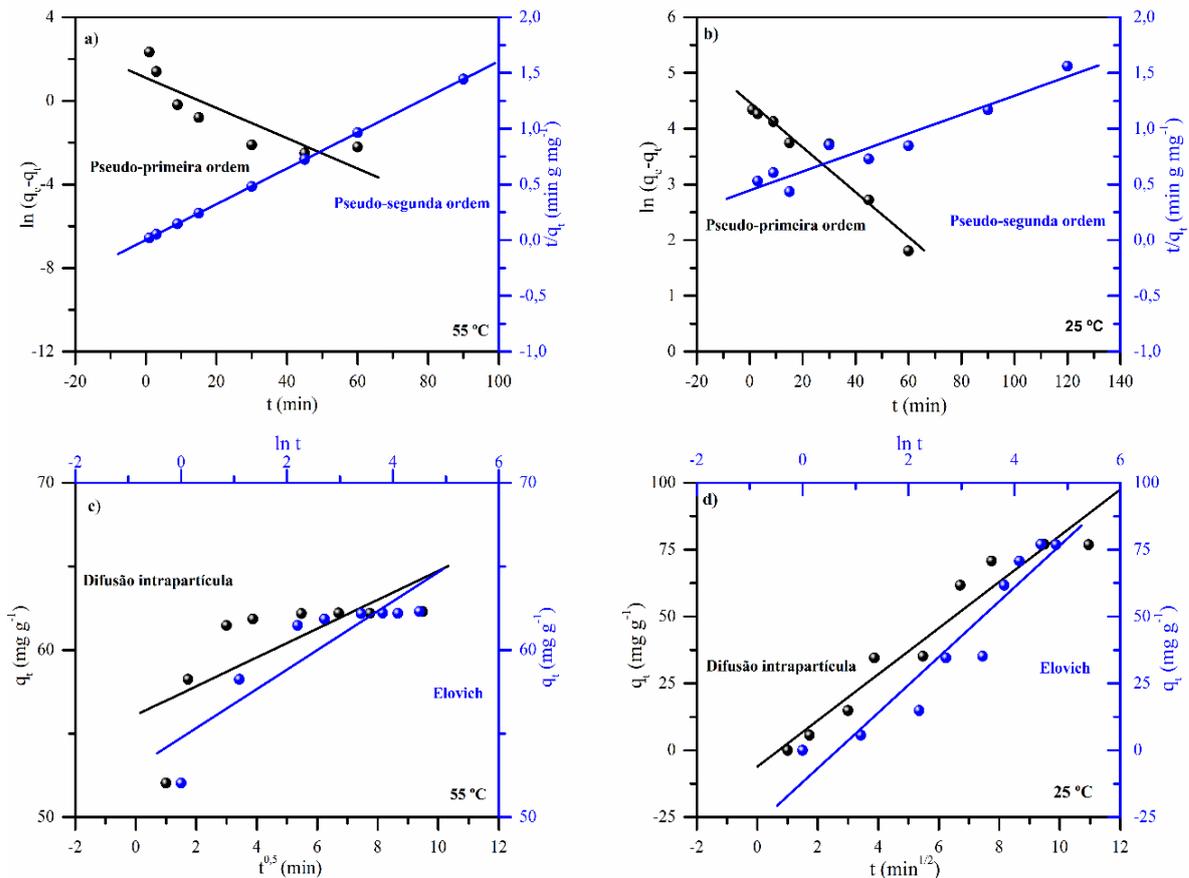
### 4.3.3 Modelos cinéticos e isothermas de adsorção

Estudos da cinética de adsorção e do equilíbrio de adsorção foram realizados usando as variáveis de processo otimizadas. A curva cinética de adsorção relativa à capacidade de adsorção em qualquer tempo ( $q_t$ ) em relação ao tempo de adsorção ( $t$ ) do AM em CA-TP é apresentada na Figura 14. Observa-se que em tempos mais curtos, logo no início do processo, a cinética de adsorção é elevada, evidenciando a difusão do adsorvato no CA-TP. Conforme o processo ocorre, há uma desaceleração no processo de adsorção. Este resultado alinha-se com o observado para o experimento do efeito de tempo de contato (Fig. 9).



**Figura 14** – Cinética de adsorção do AM em carvão ativado de tubo de papelão (CA-TP) a 55 °C com  $C_0$  de 400 mg L<sup>-1</sup>, massa de 0,160 g do CA-TP, volume da solução de 25 mL do AM e pH inicial da solução de 6

As curvas de ajuste foram obtidas para explorar os mecanismos de adsorção por meio dos gráficos lineares das equações dos modelos cinéticos. Nas Figuras 15a e 15c são apresentados os ajustes matemáticos para os dados experimentais obtidos na temperatura de 55 °C. Já nas Figuras 15b e 15d são apresentados os ajustes matemáticos para os dados experimentais obtidos na temperatura de 25 °C.



**Figura 15** – Ajustes lineares dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem nas temperaturas de (a) 55 °C e (b) 25 °C. Ajustes lineares dos modelos de difusão intrapartícula e Elovich nas temperaturas de (c) 55 °C e (d) 25 °C

A Tabela 3 mostra os parâmetros cinéticos calculados, de acordo com as equações fornecidas de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, difusão intrapartícula e Elovich. Observa-se que o modelo que melhor descreveu o processo foi o pseudo-segunda ordem com o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) igual a 1. No entanto, os dados que suportam esse resultado podem ser imprecisos, pois os valores coletados estavam próximos do equilíbrio com poucas variações (CANZANO et al., 2012). Portanto, os resultados obtidos no efeito do tempo de contato também foram submetidos aos tratamentos com os modelos cinéticos (Fig. 15b e d). Dessa maneira, o modelo de pseudo-primeira ordem ajustou-se melhor aos dados experimentais. Verifica-se que a capacidade de adsorção calculada ( $q_e$ ) com base no modelo de pseudo-primeira ordem se aproxima do valor experimental. Além disso, o coeficiente de determinação obtido por meio do modelo de pseudo-primeira ordem ( $R^2 = 0,941$ ) foi superior ao do modelo de pseudo-segunda ordem (Tabela 3). Assim, a adsorção do AM pelo CA-TP é atribuída a um gradiente de concentração entre a superfície do adsorvato e a solução. Este

modelo representa adequadamente os resultados de adsorção apenas nos estágios iniciais (RYBA; ZANOELO; LENZI, 2020).

**Tabela 3** – Valores dos parâmetros dos modelos cinéticos obtidos através da adsorção do AM pelo carvão ativado de tubo de papelão (CA-TP)

Modelos cinéticos	Parâmetros	CA-TP*	CA-TP**
Pseudo-primeira ordem	$q_{e,exp}$ (mg g <sup>-1</sup> )	62,300	76,879
	$q_{e,cal}$ (mg g <sup>-1</sup> )	3,019	87,623
	$k_1$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0,072	0,040
	$R^2$	0,752	0,941
Pseudo-segunda ordem	$q_{e,cal}$ (mg g <sup>-1</sup> )	62,422	139,665
	$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0,096	1,625 x 10 <sup>-4</sup>
	$R^2$	1,000	0,911
Intraparticle diffusion	$C$ (mg g <sup>-1</sup> )	51,105	-6,105
	$k_d$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	1,511	8,633
	$R^2$	0,862	0,939
Elovich	$\alpha$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	9,175 x 10 <sup>11</sup>	9,436
	$\beta$ (g mg <sup>-1</sup> )	0,490	0,055
	$R^2$	0,777	0,909

\*Condições experimentais: 0,160 g de CA-TP, concentração de 400 mg L<sup>-1</sup> do AM, 25 mL da solução do AM, tempo de 90 min e temperatura de 55 °C

\*\*Condições experimentais: 0,100 g de CA-TP, concentração de 400 mg L<sup>-1</sup> do AM, 25 mL da solução do AM, tempo de 120 min e temperatura de 25 °C

Os valores dos parâmetros dos modelos de equilíbrio de adsorção obtidos da interação do AM com a superfície do CA-TP são exibidos na Tabela 4. Nota-se que o modelo de Langmuir obteve o melhor ajuste para os dados experimentais, dado que o coeficiente de determinação foi maior ( $R^2 = 0,986$ ). Esse modelo sugere que o mecanismo de adsorção ocorreu em monocamada, apresentando uma superfície homogênea e uniforme com sítios ativos finitos com a mesma energia (THENMOZHI; SANTHI, 2015). A capacidade máxima de adsorção ( $q_m$ ) obtida pelo a interação do adsorvato e adsorvente foi de 182,481 mg g<sup>-1</sup>.

**Tabela 4** – Valores dos parâmetros dos modelos isotérmicos obtidos através da adsorção do AM pelo carvão ativado de tubo de papelão a 55 °C

Isotermas	Parâmetros	CA-TP
Langmuir	$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	182,481
	$k_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	0,406
	$R^2$	0,986
Freundlich	$k_F$ (mg <sup>1-(1/n)</sup> L <sup>-1/n</sup> g <sup>-1</sup> )	32,620
	n	1,290
	$R^2$	0,801
Temkin	B (J mol <sup>-1</sup> )	57,916
	$b_t$	42,799
	$k_T$ (L mg <sup>-1</sup> )	3,302
	$R^2$	0,971
Dubinin-Radushkevich	$q_s$ (mg g <sup>-1</sup> )	165,743
	$k_{D-R}$ (mol <sup>2</sup> kJ <sup>-2</sup> )	4,112 x 10 <sup>-8</sup>
	$R^2$	0,961

A Tabela 5 apresenta uma comparação do  $q_m$  (182,4 mg g<sup>-1</sup>) do CA-TP com outros estudos disponíveis na literatura. Dessa maneira, o CA-TP apresentou uma capacidade adsorptiva favorável frente a outros carvões ativados de diversas fontes precursoras.

**Tabela 5** - Comparação da capacidade máxima de adsorção do carvão ativado de tubo de papelão (CA-TP) com outros carvões ativados disponíveis na literatura

Adsorventes	$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	Referências
CA-TP	182,4	Este estudo
CA de resíduos de abacaxi	288,3	(MAHAMAD; ZAINI; ZAKARIA, 2015)
CA de cascas de abóbora	198,1	(RASHID et al., 2019)
CA de cascas de laranja	150,0	(KÖSEOĞLU; AKMIL-BAŞAR, 2015)
CA de azeitona russa	72,9	(BAYTAR; CEYHAN; ŞAHIN, 2020)
CA de sementes de cominho preto	16,8	(THABEDE; SHOOTO; NAIDOO, 2020)

Informações adicionais sobre a estrutura CA-TP foram obtidas por meio das características de adsorção do AM. A área superficial também foi explorada usando AM como uma sonda molecular (KIPLING, WILSON, 1960; BRUM et al., 2008). Segundo Jia et al. (2018) o comprimento estimado para uma molécula de azul de metileno é de 1,382 nm ou 1,447

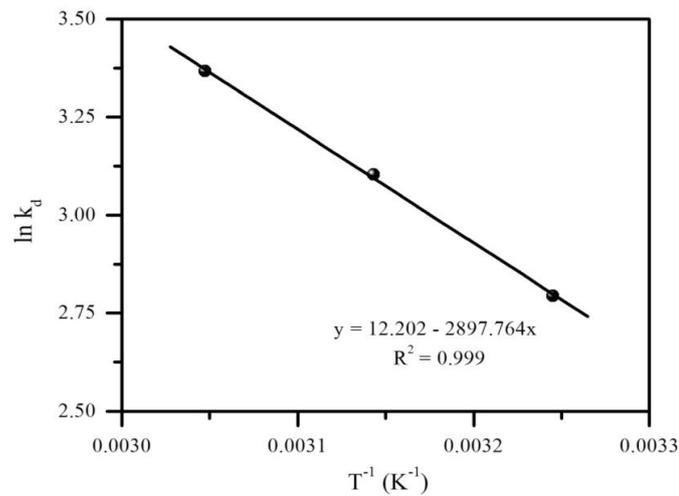
nm, com largura de aproximadamente 0,95 nm. Além disso, há uma premissa que as moléculas do azul de metileno são adsorvidas em poros com diâmetro maior que 1,3 nm. Dessa maneira, pode-se estimar a área coberta pelo corante catiônico por meio da capacidade máxima conhecida. Sendo assim, multiplicou-se o  $q_m$  do CA-TP (182,481 mg g<sup>-1</sup>) pela área de superfície do AM (1,93 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) (STAVROPOULOS; ZABANIOTOU, 2005; BRUM et al., 2008). Assim, a análise semiquantitativa para  $S_{AM}$  mostrou um valor de 352,2 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para a área superficial estimada do CA-TP. Com isso, a partir da relação do  $S_{AM}/S_{BET}$  pode-se inferir que as moléculas do corante ocuparam cerca de 75% da porosidade total encontrada pelo BET.

#### 4.3.4 Termodinâmica de adsorção

Os valores obtidos para os parâmetros termodinâmicos de adsorção estão descritos na Tabela 6. Nota-se que em todas as temperaturas a variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) foi menor que zero. Dessa maneira, tal comportamento revelou a natureza espontânea de adsorção do AM no CA-TP. A variação da entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) e variação da entropia ( $\Delta S^\circ$ ) de adsorção foram determinadas pelo gráfico de  $\ln k_d$  em relação ao  $1/T$  (Fig. 16). Observa-se que a  $\Delta S^\circ > 0$  ratificou a espontaneidade e o alto nível de desordem do processo de adsorção do AM no CA-TP. A  $\Delta H^\circ > 0$  evidenciou a natureza endotérmica do processo de adsorção. Ademais a magnitude da  $\Delta H^\circ < 40$  kJ mol<sup>-1</sup> indicou o mecanismo de fisissorção (EGBOSIUBA et al., 2021).

**Tabela 6** - Parâmetros termodinâmicos para adsorção do AM no carvão ativado de tubo de papelão (CA-TP)

Temperatura (°C)	$\Delta G^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (kJ K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )
35	-7,157		
45	-8,209	24,092	0,101
55	-9,185		



**Figura 16** - Gráfico de  $\ln k_d$  versus  $1/T$

#### 4.4 Conclusão

A utilização do resíduo de tubo de papelão para produção do carvão ativado ocorreu por ativação química, obtendo um material com superfície microporosa e mesoporosa. A área superficial encontrada para o CA-TP foi de  $468,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e a capacidade adsortiva de  $182,481 \text{ mg g}^{-1}$  para adsorção do AM. O CA-TP apresentou carga negativa, favorecendo a adsorção do corante catiônico. A eficiência de remoção do AM foi aumentada com um maior tempo de contato, dosagem, temperatura e pH. Esta situação foi entendida devido ao maior número de sítios ativos disponíveis e a alcalinidade do ambiente. A isoterma de adsorção de Langmuir obteve melhor ajuste aos dados experimentais, enquanto a investigação termodinâmica revelou que o processo de adsorção foi espontâneo e endotérmico. A magnitude do valor da variação da entalpia para a adsorção do AM indicou que o mecanismo ocorreu por adsorção física. Dessa maneira, este trabalho revela o resíduo de tubo de papelão do termopar de imersão como um novo precursor para produção de carvão ativado com potencial para remoção de compostos orgânicos, por exemplo, o corante azul de metileno.

#### 4.5 Referências

ACEMIOĞLU, B. Removal of a reactive dye using NaOH-activated biochar prepared from peanut shell by pyrolysis process. **International Journal of Coal Preparation and Utilization**, Filadélfia, p. 1-23, 2019.

ACHARYA, S. P.; JOHNSON, J.; WEIDHAAS, J. Adsorption kinetics of the herbicide safeners, benoxacor and furilazole, to activated carbon and agricultural soils. **Journal of Environmental Science**, Beijing, v. 89, p. 23-34, 2020.

ALBADARIN, A. B.; AL-MUHTASEB, A. H.; WALKER, G. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N. M. Retention of toxic chromium from aqueous phase by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-activated lignin: Effect of salts and desorption studies. **Desalination**, Amsterdã, v. 274, n. 1-3, p. 64-73, 2011.

AMODE, J. O.; SANTOS, J. H.; ALAM, Z. M. D.; MIRZA, A. H.; MEI, C. C. Adsorption of methylene blue from aqueous solution using untreated and treated (*Metroxylon* spp.) waste adsorbent: equilibrium and kinetics studies. **International Journal of Industrial Chemistry**, Irã, v. 7, n. 3, p. 333-345, 2016.

ANDIA, J. M.; LARREA, A.; SALCEDO, J.; REYES, J.; LOPES, L.; YOKOYAMA, L. Synthesis and characterization of chemically activated carbon from *Passiflora ligularis*, *Inga feuillei* and native plants of South America. **Journal Environmental Chemical Engineering**, Holanda, v. 8, n. 4, p. 103892-103902, 2020.

ARAÚJO, D. M.; YOSHIDA, M. I.; STAPELFELDT, F.; CARVALHO, C. C.; DONNICI, C. L.; KASTNER, G. F. Estudos comparativos entre carvão ativado e resina de troca iônica para adsorção de ouro, cobre e ferro. **Rem: Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 62, n. 4, p. 463-468, 2009.

ARRUDA, E. L.; ANDRADE, A. M.; JÚNIOR, A. F. D. Produção e ativação de carvão vegetal de três espécies florestais. **Floresta**, Curitiba, v. 47, n.3, p. 323-332, 2017.

BARBOSA, JR.; SUDA, A. Y.; MARTINS, F. C. Medição contínua de temperatura do aço líquido no distribuidor utilizando pirômetro infravermelho de fibra óptica. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, São Paulo, v. 3, n. 3, p. 58-62, 2007.

BAYTAR, O.; CEYHAN, A. A.; ŞAHİN, Ö. Production of activated carbon from *Elaeagnus angustifolia* seeds using H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activator and methylene blue and malachite green adsorption. **International Journal of Phytoremediation**, p. 1-11, 2020.

BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M.; WITEK-KROWIAK, A. Agricultural waste peels as versatile biomass for water purification – A review. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 270, p. 244-271, 2015.

BORGES, W. M. S.; ARANTES, A. C. C.; BIANCHI, M. L.; DE RESENDE, E. C.; GUERREIRO, M. C.; PERÍGOLO, D. M.; BOARI, P. V. Carvão ativado de resíduo de madeira de candeia: produção, caracterização e avaliação do potencial adsorptivo. **Revista Virtual de Química**, Niterói, v. 7, n. 6, p. 1952-1967, 2015.

BORGES, W. M. S.; ARANTES, A. C. C.; CASTRO, G. M. M.; BIACHI, M. L.; NOBRE, J. R. C.; RESENDE, E. C.; CASTRO, J. P.; GUERREIRO, M.C. Produção, caracterização e avaliação da capacidade adsorptiva de carvões ativado em forma de briquete. **Matéria**, Rio de Janeiro, v. 21, n. 4, p. 930-942, 2016.

BRUM, S. S.; BIANCHI, M. L.; SILVA, V. L.; GONÇALVES, M.; GUERREIRO, M. C.; OLIVEIRA, L. C. A. Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 5, p. 1048-1052, 2008.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.

CAZETTA, A. L.; MARTINS, A. C.; PEZOTI, O.; BEDIN, K. C.; BELTRAME, K. K.; ASEFA, T.; ALMEIDA, V. C. Synthesis and application of N-S-doped mesoporous carbon obtained from nanocasting method using bone char as heteroatom precursor and template. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 300, p. 54-63, 2016.

CHENG, S.; ZHANG, L.; MA, A.; XIA, H.; PENG, J.; LI, C.; SHU, J. Comparison of activated carbon and iron/cerium modified activated carbon to remove methylene blue from wastewater. **Journal of Environmental Science**, Beijing, v. 65, p. 92-102, 2018.

COSSUTTA, M.; VRETENAR, V.; CENTENO, T. A.; KOTRUSZ, P.; MCKECHNIE, J.; PICKERING, S. J. A comparative life cycle assessment of graphene and activated carbon in a supercapacitor application. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdã, v. 242, p. 118468, 2020.

DANISH, M.; AHMAD, T. A review on utilization of wood biomass as a sustainable precursor for activated carbon production and application. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Reino Unido, v. 87, p. 1-21, 2018.

DAMNALI; O. F.; ESKIZEYBEK, V. Synergistic impact of graphene and carbon nanotubes on waste paper for hybrid nanocomposite substrates. **Cellulose**, Holanda, v. 26, p. 3935–3954, 2019.

de COSTA, P. D.; FURMANSKI, L. M.; DOMINGUINI, L. Produção, caracterização e aplicação de carvão ativado de casca de nozes para adsorção de azul de metileno. **Revista Virtual de Química**, Niterói, v. 7, n. 4, p. 1272–1285, 2015.

de SOUZA, C. D. R.; de CARVALHO, S. F. Avaliação da cinética de adsorção do Negro de Eriocromo T em carvão ativado produzido a partir do lodo de ETA. **Scientia Amazonia**, Manaus, v. 9, n. 1, p. 1-7, 2020.

de SOUZA, C. **Mecanismo de adsorção de cianocomplexos de cobre em carvão ativado e implicações na adsorção seletiva de ouro**. 2012. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

ECIL MET TEC. Sensores de temperatura descartáveis para metais líquidos Termotip<sup>®</sup>.2005. 2015. Disponível em: <http://www.ecilmettec.com.br/upload/produto/pdf/1441827584.pdf>. Accessed 01 May 2020. Acesso em: 06 jul. 2020.

EGBOSIUBA, T. C.; ABDULKAREEM, A. S.; KOVO, A. S.; AFOLABI, E. A.; TIJANI, J. O.; AUTA, M.; ROOS, W. D. Ultrasonic enhanced adsorption of methylene blue onto the

optimized surface area of activated carbon: adsorption isotherm, kinetics and thermodynamics. **Chemical Engineering Research and Design**, Rugby, v. 153, p. 315–336, 2020.

EGBOSIUBA, T. C.; ABDULKAREEM, A. S.; TIJANI, J. O.; ANI, J. I.; KRIKSTOLAITYTE, V.; SRINIVASAN, M.; VEKSHA, A.; LISAK, G. Taguchi optimization design of diameter-controlled synthesis of multi walled carbon nanotubes for the adsorption of Pb(II) and Ni(II) from chemical industry wastewater. **Chemosphere**, Reino Unido, v. 266, p. 128937-128994, 2021.

GANASH, E. A.; AL-JABARTI, G. A.; ALTUWIRQI, R. M. The synthesis of carbon-based nanomaterials by pulsed laser ablation in water. **Materials Research Express**, Reino Unido, v. 7, n. 1, p. 015002, 2019.

GAO, J. J.; QIN, Y. B.; ZHOU, T. CAO, D. D.; XU, P.; HOCHSTETTER, D.; WANG, Y. F. Adsorption of methylene blue onto activated carbon produced from tea (*Camellia sinensis* L.) seed shells: kinetics, equilibrium, and thermodynamics studies. **Journal of Zhejiang University Science B**, China, v. 14, n. 7, p. 650-658, 2013.

GEÇGEL, Ü.; ÖZCAN, G.; GÜRPINAR, G. Ç. Removal of methylene blue from aqueous solution by activated carbon prepared from pea shells (*Pisum sativum*). **Journal of Chemistry**, Reino Unido, v. 2013, p. 1-9, 2013.

HASSAN, M. F.; SABRI, M. A.; FAZAL, H.; HAFEEZ, A.; SHEZAD, N.; HUSSAIN, M. Recent trends in activated carbon fibers production from various precursors and applications - A comparative review. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Holanda, v. 145, p. 104715-104804, 2020.

HOLTZ, R. D.; OLIVEIRA, S. B.; FRAGA, M. A.; RANGEL, M. C. Synthesis and characterization of polymeric activated carbon-supported vanadium and magnesium catalysts for ethylbenzene dehydrogenation. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdã, v. 350, n. 1, p. 79-85, 2008.

IABR. Instituto Aço Brasil. **A Siderurgia em Números 2020**. Rio de Janeiro: Instituto Aço Brasil, abr. 2020. Disponível em: [https://acobrasil.org.br/site/wp-content/uploads/2020/04/Mini\\_anuario\\_2020\\_completo.pdf](https://acobrasil.org.br/site/wp-content/uploads/2020/04/Mini_anuario_2020_completo.pdf). Acesso em: 29 jun. 2020.

IABR. Instituto Aço Brasil. **Relatório de Sustentabilidade 2018**. Rio de Janeiro: Instituto Aço Brasil, abr. 2020. Disponível em: <http://www.acobrasil.org.br/sustentabilidade/>. Acesso em: 29 jun. 2020

JIA, P.; TAN, H.; LIU, K. GAO, W. Removal of methylene blue from aqueous solution by bone char. **Applied Science**, Canadá, v. 8, n. 10, p. 1903-1913, 2018.

JIAO, L.; MA, J.; DAI, H. Preparation and Characterization of Self-Reinforced Antibacterial and Oil-Resistant Paper Using a NaOH/Urea/ZnO Solution. **PLoS ONE**, São Francisco, v. 10, n. 10, p. e0140603, 2015.

KIPLING, J. J.; WILSON, R. B. Adsorption of methylene blue in the determination of surface areas. **Journal of Applied Chemistry**, Londres, v. 10, n. 3, p. 109-113, 1960.

KÖSEOĞLU, E.; AKMIL-BAŞAR, C. Preparation, structural evaluation and adsorptive properties of activated carbon from agricultural waste biomass. **Advanced Powder Technology**, Holanda, v. 26, n. 3, p. 811-818, 2015.

KUANG, Y.; ZHANG, X.; ZHOU, S. Adsorption of methylene blue in water onto activated carbon by surfactant modification. **Water**, Basel, v. 12, n. 2, p. 587-605, 2020.

KWIATKOWSKI, M.; VANESSA, F.; CELZARD, A. Confrontation of various adsorption models for assessing the porous structure of activated carbons. **Adsorption**, Dordrecht, v. 25, n. 8, p. 1673–1682, 2019.

LABIED, R.; BENTURKI, O.; HAMITOCHE, AYE.; DONNOT, A. Adsorption of hexavalent chromium by activated carbon obtained from a waste lignocellulosic material (*Ziziphus jujuba* cores): Kinetic, equilibrium, and thermodynamic study. **Adsorption Science & Technology**, Reino Unido, v. 36, n. 3-4, p. 1066–1099, 2018.

LINHARES, F. A.; MARCÍLIO, N. R.; MELO, P. J. Estudo da produção de carvão ativado a partir do resíduo de casca da acácia negra com e sem ativação química. **Scientia Cum Industria**, Caxias do Sul, v. 4, n. 2 p. 74-79, 2016.

MAHAMAD, M. N.; ZAINI, M. A. A.; ZAKARIA, Z. A. Preparation and characterization of activated carbon from pineapple waste biomass for dye removal. **International Biodeterioration and Biodegradation**, Barking, v. 102, p. 274-280, 2015.

MAIA, L. S.; DA SILVA, A. I. C.; CARNEIRO, E. S.; MONTICELLI, F. M.; PINHATI, F. R.; MULINARI, D. R. Activated carbon from palm fibres used as an adsorbent for methylene blue removal. **Journal of Polymers and the Environment**, Dordrecht, v. 29, n. 4, p. 1162-1175, 2021.

MELLA, B.; BENVENUTI, J.; OLIVEIRA, R. F.; GUTTERRES, M. Preparation and characterization of activated carbon produced from tannery solid waste applied for tannery wastewater treatment. **Environmental Science and Pollution Research**, Alemanha, v. 26, n. 7, p. 6811-6817, 2019.

MI. T.; CHEN, L.; XIN, S-H.; YU, X-M. Activated carbon from the Chinese Herbal Medicine waste by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation. **Journal of Nanomaterials**, Reino Unido, v. 2015, p. 910467-910477, 2015.

MORAIS, R. M.; SANTANA, G. M.; LELIS, R. CC, PAES JB. Produção de carvão ativado microporoso com vapor d'água preparado a partir de endocarpo de coco (*Cocos nucifera*). **Advances in Forestry Science**, Cuiabá, v. 6, n. 3, p. 699-703, 2019.

NAYL, A. E. A.; ELKHASHAB, R. A.; MALAH, T. E.; YAKOUT, S. M.; EL-KHATEEB, M. A.; ALI, M. M. S. Adsorption studies on the removal of COD and BOD from treated sewage

using activated carbon prepared from date palm waste. **Environmental Science and Pollution Research**, Alemanha, v. 24, n. 29, p. 22284–22293, 2017.

NAHIL, M. A.; WILLIAMS, P. T. Pore characteristics of activated carbons from the phosphoric acid chemical activation of cotton stalks. **Biomass and Bioenergy**, Holanda, v. 37, p. 142-149, 2012.

PAP, S.; KNUDSEN, TŠ.; RADONIĆ, J.; MALETIĆ, S.; IGIĆ, SM.; SEKULIĆ, M. T. Utilization of fruit processing industry waste as green activated carbon for the treatment of heavy metals and chlorophenols contaminated water. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdã, v. 162, p. 958-972, 2017.

PASCHOAL, G. B.; MULLER, C. M. O.; CARVALHO, G. M.; TISCHER, C. A.; MALI, S. Isolation and characterization of nanofibrillated cellulose from oat hulls. **Química Nova**, São Paulo, v. 38, n. 4, p. 478-482, 2015.

PICCOLI, M. **Reutilização de tubos de papelão: estudo de parâmetros técnicos visando aplicação no design de produto**. 2013. Dissertação (Mestrado em Design), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

POLLARD, S. J. T.; FOWLER, G. D.; SOLLARS, C. J.; PERRY, R. Low-cost adsorbents for waste and wastewater treatment: a review. **Science of the Total Environment**, Amsterdã, v. 116, n. 1-2, p. 31-52, 1992.

QIN P, YANG Y, ZHANG X, NIU J, YANG H, TIAN S, ZHU J, LU M. Highly efficient, rapid, and simultaneous removal of cationic dyes from aqueous solution using monodispersed mesoporous silica nanoparticles as the adsorbent. **Nanomaterials**, Basel, v. 8, n. 1, p. 4-17, 2018.

RAHMAN, A.; HANGO, H. J.; DANIEL, L. S.; UAHENGO, V.; JAIME, S. J.; BHASKARUNI, S. V. H. S.; JONNALAGADDA, S. B. Chemical preparation of activated carbon from *Acacia erioloba* seed pods using H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> as impregnating agent for water treatment: An environmentally benevolent approach. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdã, v. 237, p. 117689-117698, 2019.

RASHID, J.; TEHREEM, F.; REHMAN, A.; KUMAR, R. Synthesis using natural functionalization of activated carbon from pumpkin peels for decolourization of aqueous methylene blue. **Science of the Total Environment**, Amsterdã, v. 671, p. 369-376, 2019.

RATHORE, N. S.; PAWAR, A.; PANWAR, N. L. Kinetic analysis and thermal degradation study on wheat straw and its biochar from vacuum pyrolysis under non-isothermal condition. **Biomass Conversion and Biorefinery**, Alemanha, 2021.

RYBA, A.; ZANOELO, E. F.; LENZI, M. K. Kinetics and equilibrium of mercury sorption by three different types of live algae. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, Curitiba, v. 63, p. e20190091, 2020.

SÁ, I. P.; FILHO, E. O. S.; NASCIMENTO, W. G.; FERREIRA, M. L. O.; BRAGA, V. S.; ESTRELA, T. S.; CASTRO, G. R.; AMORIM, F. A. C. Estudo de remoção de Cu (II) em meio aquoso utilizando carvão preparado a partir da casca do licuri (*Syagrus coronata*). **Revista Virtual de Química**, Niterói, v. 9, n. 5, p. 2121-2134, 2017

SALADO, G. C. **Construindo com tubos de papelão: Um estudo da tecnologia desenvolvida por Shigeru Ban**. 2006. Dissertação (Mestrado em Arquitetura e Urbanismo) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

SANGON, S.; HUNT, A. J.; ATTARD, T. M.; MENGCHANG, P.; NGERNYEN, Y.; SUPANCHAIYAMAT, N. Valorisation of waste rice straw for the production of highly effective carbon based adsorbents for dyes removal. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdã, v. 172, p. 1128-1139, 2018.

SANTANA, G. M.; LELIS, R. C. C.; PAES, J. B.; MORAIS, R. M.; LOPES, C. R.; LIMA, C. R. Carvão ativado a partir de bambu (*Bambusa vulgaris*) para remoção de azul de metileno: predições para aplicações ambientais. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 28, n. 3, p. 1179-1191, 2018.

SILVA, G. S. P.; DE LIMA, L. S.; QUINAIA, S. P. Remoção dos compostos MIB e geosmina de água de abastecimento usando carvão ativado de caroço de pêssigo. **Revista Virtual de Química**, Niterói, v. 11, n. 3, p. 673-685, 2019.

SRIDHAR, V.; PARK, H. Extraction of microfibrillar cellulose from waste paper by NaOH/Urethane aqueous system and its utility in removal of lead from contaminated water. **Materials**, Basel, v. 13, n. 12, p. 2850-2860, 2020.

STAVROPOULOS, G. G.; ZABANIOTOU, A. A. Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue. **Microporous and Mesoporous Materials**, Holanda, v. 82, n. 1-2, p. 79-85, 2005.

SUÁREZ-GARCÍA, F.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; TASCÓN, J. M. D. Activated carbon fibers from Nomex by chemical activation with phosphoric acid. **Carbon**, Reino Unido, v. 42, n. 8-9, p. 1419-1426, 2004.

THABEDE, P. M.; SHOOTO, N. D.; NAIDOO, E. B. Removal of methylene blue dye and lead ions from aqueous solution using activated carbon from black cumin seeds. **South African Journal of Chemical Engineering**, Holanda, v. 33, p. 39-50, 2020.

THENMOZHI, R.; SANTHI, T. Characterization of activated *Acacia nilotica* seed pods for adsorption of Nickel from aqueous solution. **International Journal of Environmental Science and Technology**, Teerã, v. 12, p. 1677-1686, 2015.

TMR. Transparency Market Research. **Activated carbon market to reach valuation of US\$ 7.3 BN by 2030**. 2020. Disponível em: [www.transparencymarketresearch.com/pressrelease/activated-carbon-market.htm](http://www.transparencymarketresearch.com/pressrelease/activated-carbon-market.htm). Acesso em: 23 jul. 2020.

YANG, F.; SONG, X.; YAN, L. Preparation of cationic waste paper and its application in poisonous dye removal. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 67, n. 11, p. 2560–2567, 2013.

ZHANG, J. M.; HUA, Q.; LI, J.; YUAN, J.; PEIJS, T.; DAI, Z.; ZHANG, Y.; ZHENG, Z.; ZHENG, L.; TANG, J. Cellulose-derived highly porous three-dimensional activated carbons for supercapacitors. **ACS Omega**, Washington, v. 3, n. 4, p. 14933–14941, 2018.

ZIĘZIO, M.; CHARMAS, B.; JEDYNAK, K.; HAWRYLUK, M.; KUCIO, K. Preparation and characterization of activated carbons obtained from the waste materials impregnated with phosphoric acid(V). **Applied Nanoscience**, Nova Zelândia, v. 10, n. 12, p. 4703–4716, 2020.

## CAPÍTULO 5 – CONCLUSÃO GERAL

A eliminação dos efluentes contendo elevada carga de corantes e outros compostos, faz com que o setor têxtil necessite de técnicas mais eficientes e de baixo custo para o cumprimento das legislações. Dessa maneira, há diversos métodos de tratamento dessas águas residuárias, por exemplo, a adsorção. Esse método utiliza a superfície porosa de um adsorvente sólido para a remoção dos contaminantes. Entre os adsorventes mais usuais, tem-se o carvão ativado (CA), porém seu uso possui alto valor agregado. Dessa maneira, é necessário buscar por novas fontes precursoras para a produção de adsorventes. Diante dessa perspectiva, o presente estudo teve como objetivo a produção e caracterização de adsorventes provenientes do *Coriandrum sativum* L. e do resíduo de tubo de papelão utilizado em sensor termopar do tipo S para a medição do aço líquido. Além disso, também foi objetivo avaliar a capacidade adsortiva na remoção de compostos orgânicos.

Considerando o objetivo central, utilizou-se como adsorvato o corante azul de metileno (AM). O CA-CSL e o CA-TP exibiram estruturas amorfas com superfícies apresentando micro e mesoporos. O modelo de pseudo-segunda ordem e Temkin adequaram-se melhor aos dados experimentais obtidos nos ensaios de adsorção em batelada do AM com CA-CSL na temperatura de 25 °C. Já os dados experimentais obtidos de adsorção em batelada do AM em CA-TP ajustaram-se melhor aos modelos de pseudo-primeira ordem e Langmuir. Os resultados do estudo da termodinâmica da adsorção do AM em CA-TP revelaram que a interação entre a superfície do adsorvente e o AM ocorreu de forma espontânea e endotérmica, sendo um processo de fisissorção. A capacidade máxima de adsorção foi maior para o CA-TP (182,4 mg g<sup>-1</sup>) quando comparada com a capacidade máxima do CA-CSL (94,9 mg g<sup>-1</sup>).

Diante do exposto, este trabalho revelou novos precursores, o *Coriandrum sativum* L e o resíduo de tubo de papelão utilizado como isolador térmico na siderurgia, para produção de carvão ativado. Além disso, os potenciais dos carvões ativados produzidos para a remoção de contaminantes orgânicos em meios aquosos foram destacados. Também vale a pena mencionar que esses carvões possuem diversas aplicações ambientais, por exemplo, para a purificação do ar, água e remediação de solos contaminados por metais.