

II-221 - PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO DE AÇAÍ EM GASEIFICADOR PARA ADSORÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS

Bruna Figueiredo do Nascimento⁽¹⁾

Engenheira Química pela Universidade Federal da Paraíba Escola de Engenharia Kennedy. Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco. Doutoranda em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco.

Thiago Sabino Pessoa

Possui graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco (2008). Mestrado em Engenharia Química pela UFPE (2019). Foi engenheiro trainee da CONCREMAT ENGENHARIA LTDA (2009 a 2010). Supervisor de processo de produção de cerveja na AMBEV (2010 a 2011). Atualmente é professor do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Pernambuco.

Jorge Vinícius Fernandes Lima Cavalcanti

Possui graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco (2005), Mestrado (2008) e Doutorado (2012) em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco. Atualmente é Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco.

Flávio Luiz Honorato

Possui graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal da Paraíba (1984), mestrado em Engenharia Química pela Universidade Federal da Paraíba (1993) e doutorado em Engenharia de Alimentos pela Universidade Estadual de Campinas (1998). Atualmente professor Titular da Universidade Federal da Paraíba. Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos/CT/UFPB.

Maurício Alves da Motta Sobrinho

Engenheiro Químico pela Universidade Católica de Pernambuco (UNICAP); Mestrado em Engenharia Química pela UFPC Campus 2 (atual UFCG campus 1). Doutorado em Engenharia de Processos pelo Institut National Polytechnique de Lorraine (França); Professor Associado da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). Pesquisador 1D CNPq.

Endereço⁽¹⁾: Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Av. Prof. Moraes Rego, 1235, Recife, PE, Brasil, CEP: 50670-901 – e-mail: figueiredoeq@gmail.com

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência do carvão ativado, obtido a partir de resíduos do processo de gaseificação do endocarpo de açaí (*Euterpe oleracea*), como adsorvente para a remoção de azul de metileno. O endocarpo de açaí foi inicialmente seco e transformado em carvão vegetal por processo de gaseificação. O agente ativador utilizado para o processo de ativação química foi o hidróxido de sódio (NaOH) P.A. O carvão do caroço do açaí ativado foi caracterizado por meio de análises microporosimétrica e difrações de raios X. Foram realizados estudos de equilíbrio com o corante a ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\text{pH} = 5,5$) e avaliados os parâmetros termodinâmicos. A partir dos resultados da análise microporosimétrica, foi observado que o processo de ativação com NaOH mostrou-se satisfatório, fato esse comprovado quando se compara com o resultado do carvão ativado comercial. O difratograma de raios-X apresentou características de estruturas predominantemente amorfas. De acordo com o estudo de equilíbrio, o modelo de Langmuir-Freundlich foi o que se ajustou aos dados experimentais obtidos, apresentando uma capacidade máxima de adsorção de $93,23\text{ mg.g}^{-1}$. Pela avaliação termodinâmica do adsorvente pode-se verificar que o processo de fisissorção é quem rege a adsorção do carvão ativado aplicado ao azul de metileno. Portanto, através dos estudos de adsorção realizados, é possível concluir que o carvão do endocarpo do açaí ativado com NaOH, tem potencial para ser utilizado como material adsorvente.

PALAVRAS-CHAVE: Endocarpo de açaí, Carvão ativado, Gaseificação, Adsorção, Azul de Metileno.

INTRODUÇÃO

Os corantes sintéticos são amplamente utilizados na fabricação de papel, borrachas, fotografia, tintas, plásticos, produtos farmacêuticos, cosméticos e, particularmente, na produção têxtil (GARCIA *et al.*, 2018). Estima-se que aproximadamente mais de 10.000 toneladas de corantes são descartadas como efluentes no ambiente (KHASRI *et al.*, 2018).

O azul de metileno (MB) é um dos corantes mais comuns usados em aplicações industriais. É um corante azo catiônico, solúvel em água, pouco biodegradável e fortemente tóxico, que limita a transmissão de luz e danifica os sistemas de corpos d'água (HUANG *et al.*, 2018). Portanto, torna-se de fundamental importância sua remoção antes de ser descartado para os ecossistemas (DAHLAN *et al.*, 2018).

Vários tratamentos foram propostos para reduzir ou remover completamente o MB dos resíduos industriais, tais como, a floculação-coagulação, oxidação, tratamento anaeróbico, fotocatalise, adsorção, filtração por membranas, entre outros (KHASRI *et al.*, 2018; HUANG *et al.*, 2018; MAHAMAD *et al.*, 2015). Dentre esses métodos, a adsorção com carvão ativado é comumente utilizada para remover corantes de águas residuais devido à sua eficácia e simplicidade (MARRAKCHI *et al.*, 2017). Entretanto, o alto custo de produção e de regeneração, tem limitado o seu uso (DAHLAN *et al.*, 2018).

A utilização de resíduos agrícolas apresenta-se como uma alternativa promissora para reduzir custos durante a produção de carvão ativado (HUANG *et al.*, 2018; KHASRI *et al.*, 2018; GARCIA *et al.*, 2018). Cascas de coco, bagaço de cana-de-açúcar, lascas de madeiras, são alguns resíduos que podem ser convertidos com sucesso em carvões ativados. Estes materiais celulósicos possuem alto teor de carbono em sua composição, o que determina um bom rendimento e alta porosidade, além de serem facilmente encontrados na natureza (MARRAKCHI *et al.*, 2017).

Uma fonte promissora para a produção de carvão ativado é o endocarpo de açaí. Essa semente oleaginosa, em virtude de sua fácil disponibilidade e alto teor de carbono, apresenta-se como bom substituto aos tradicionais precursores utilizados na produção de carvão ativado (SATO, 2018). Para a produção do carvão ativado, os resíduos são submetidos a processos termoquímicos seguidos por ativação.

A gaseificação é uma técnica de conversão termoquímica da biomassa em gases energéticos, conhecidos como gás de síntese (CH_4 , H_2 e CO_2) e como subprodutos, o alcatrão e o biocarvão. Este último pode ser utilizado para diferentes finalidades, inclusive, na adsorção de poluentes aquáticos como alternativa ao carvão ativado comercial (KELM *et al.*, 2019). Entretanto, o carvão residual da gaseificação apresenta baixa porosidade, pois os poros formados estão preenchidos com resíduos de pirólise e necessitam de ativação para desenvolver as características específicas de carvão ativado (GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018).

Diante disso, o trabalho teve como objetivo a produção de carvão ativado a partir do endocarpo do açaí, com base em sua abundância e propriedades lignocelulósicas similares às de outras biomassas vegetais, como agente ativador, foi utilizado o NaOH devido sua capacidade de otimizar parâmetros relevantes de um carvão ativado, tais como, área superficial, distribuição e volume de poros. O azul de metileno foi escolhido como adsorvato para facilitar a comparação com os outros estudos de carvões ativados com resíduos agrícolas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Processo de gaseificação

O biocarvão utilizado no experimento foi obtido a partir do caroço do açaí em um gaseificador. O resíduo do açaí foi coletado no município de Belém (PA), cedido pelos vendedores que ficam nas calçadas. Os caroços do açaí foram secos e expostos ao sol durante quatro dias para remover a umidade. Em seguida, o material seco foi alimentado no gaseificador de leito fixo com acendedor a gás de “topo aberto” e entrada de ar em fluxo descendente, importado da Índia, do Indian Institute of Science/Combustion Gas Propulsion Laboratory, IISc/CGPL (Figura 1), que possui capacidade térmica de 8kW e capacidade elétrica de 2,25kW (SILVA, 2017). O material desceu por gravidade à medida que foi sendo gaseificado.

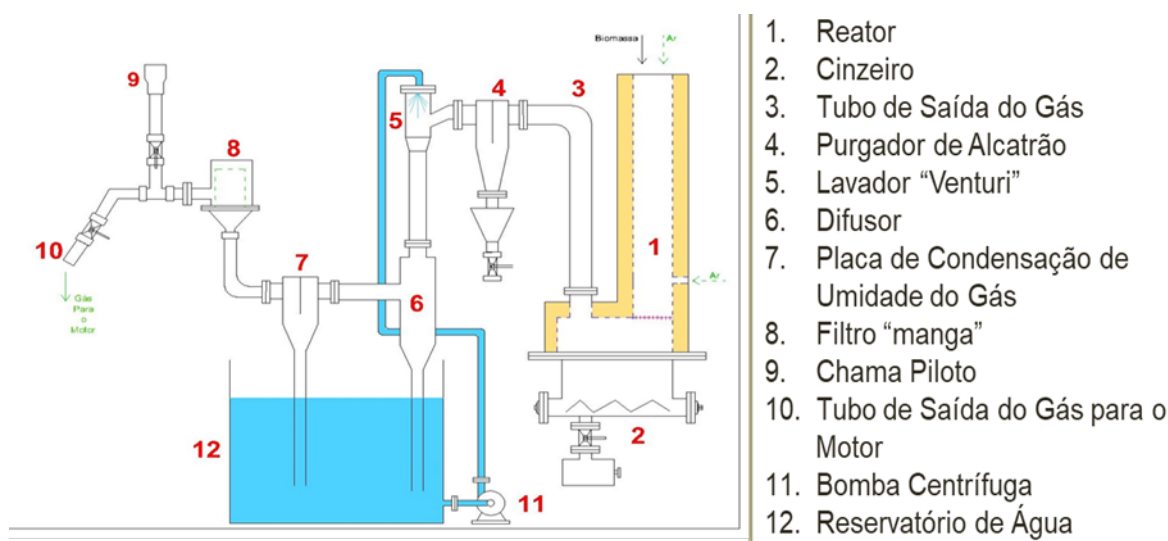


Figura 1: Esquema do gaseificador com seus componentes utilizados na produção do carvão.

Processo de ativação

Para a ativação, o biocarvão foi posto em contato com o agente ativador utilizado para o processo de ativação química (hidróxido de sódio (NaOH) P.A.-A.C.S., com 97,0% de pureza). A razão utilizada entre as massas de carvão e NaOH foi retirada da literatura (LILLO-RÓDENAS *et al.*, 2003), a qual indica uma proporção de 1:3 em massa, aplicada a casca do arroz para adsorção do corante azul de metileno.

Para um maior contato entre os dois compostos, os dois foram macerados juntos. Em seguida o material foi colocado em uma mufla (marca ZENZIMAQ, modelo 2000-C), onde foi gradativamente aquecido, com taxa aquecimento 5°C/min, até 400°C permanecendo nesta temperatura por 1 hora. Após esse tempo passou novamente por um aumento gradativo de temperatura até atingir a temperatura final de 700°C na qual permaneceu por mais uma hora.

Após resfriado, o material foi lavado com água destilada e a solução foi mantida sob agitação de 210 rpm em uma mesa agitadora (marca Quimis, modelo Q225M) por 20 minutos e filtrada logo em seguida. O material retido no papel de filtro foi seco em estufa a uma temperatura de 105°C durante 12 horas, obtendo-se, então, o carvão ativado quimicamente. Para garantir uma uniformidade da granulometria do carvão após ser seco na estufa ele foi passado novamente em uma peneira (marca Telatest) de 100 Mesh.

Caracterização do adsorvente

O carvão ativado foi caracterizado por análise microporosimétrica (análise de área de superfície por isotermas Brunauer, Emmett e Taller- BET, o volume e a distribuição de poros foram determinados pelo método Barret, Joyner e Hallendy -BJH) e Difração de raios X (DRX).

Estudo de equilíbrio

Para o estudo de equilíbrio, foram realizados ensaios cinéticos a diferentes concentrações iniciais e calculadas as capacidades de adsorção (q_e). Ressalta-se que as amostras foram colocadas sob constante agitação a 300 rpm em uma mesa agitadora em diferentes intervalos de tempo (YANG *et al.*, 2011). Em seguida, o adsorvente foi separado da solução por filtração. As concentrações de azul de metileno nas soluções, final e inicial, foram determinadas com uso de um espectrofotômetro UV-visível. Foram utilizadas as concentrações de 5, 15, 25, 50, 75 e 100 mg.L⁻¹. A capacidade de adsorção, após atingido o equilíbrio foi calculada de acordo com a Equação 1:

$$q_e = \left(\frac{C_0 - C_e}{m} \right) V \quad \text{equação (1)}$$

na qual C_0 e C_e são as concentrações iniciais e de equilíbrio do corante (mg.L^{-1}), respectivamente; m é a massa de adsorvente (g) e V o volume da solução (L).

Os resultados obtidos nos ensaios de equilíbrio foram ajustados ao modelo de isoterma de adsorção de Langmuir-Freundlich ou isoterma de Sips (Equação 2)

$$q_e = \frac{q_{\max} K_{LF} C_e^n}{1 + K_{LF} C_e^n} \quad \text{equação (2)}$$

na qual q_e é a concentração de equilíbrio do adsorvato na fase sólida (mg.g^{-1}), q_{\max} a concentração máxima do adsorvato na fase sólida (mg.g^{-1}), C_e a concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida (mg.L^{-1}), K_{LF} é a constante de equilíbrio de adsorção e n o fator de heterogeneidade do adsorvente

Termodinâmica de adsorção

Para realizar a avaliação da influência da temperatura no processo adsorptivo do carvão ativado, foram realizadas adsorções utilizando diferentes temperaturas (25, 45 e 65°C) e diferentes concentrações de azul de metileno (5, 15, 25, 50, 75 e 100 mg.L^{-1}). A massa do adsorvente utilizada foi de 0,03 gramas para um volume de amostra de 25 mL. A adsorção foi realizada para um tempo de equilíbrio de 40 minutos. A agitação utilizada foi de 300 rpm, o processo foi realizado utilizando uma incubadora (shaker) marca Marconi, modelo MA-420. Os parâmetros termodinâmicos determinados foram, entalpia (ΔH), entropia (ΔS) e energia livre de Gibbs (ΔG), usando as equações termodinâmicas (Equações 3 e 4).

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad \text{equação (3)}$$

$$\ln(K_d) = -\Delta G/RT = \Delta S/R - \Delta H/RT \quad \text{equação (4)}$$

em que: K_d é o coeficiente de distribuição do adsorbato (L.g^{-1}), T a temperatura (K) e R é a constante dos gases, equivalente a $8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ/K.mol}$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização do adsorvente

Os resultados da área superficial, volume de poros e diâmetro dos poros para os adsorventes estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Características físicas da superfície dos adsorventes.

Adsorvente	S_{BET} ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	Volume de poros ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	Diâmetro médio de poros (Å)
Carvão ativado de açaí	491,9	0,315	26,00
Carvão ativado comercial	528,8	0,345	17,91

De acordo com os resultados obtidos, pode-se observar que o carvão ativado do endocarpo do açaí apresenta área superficial ($491,9 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) e volume de poros ($0,315 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$) elevados que são características de carvão ativado e, de um bom adsorvente, com isso pode-se afirmar que o tratamento em meio alcalino se mostra satisfatório, tal fato é evidenciado quando se compara com os resultados obtidos do carvão ativado comercial, que apresentou área superficial de $528,8 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e volume de poros de $0,345 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, respectivamente.

De acordo com Hassan *et al.* (2014), o processo de ativação com NaOH aumenta significativamente a área superficial dos materiais. Este fato está relacionado com formação de sódio metálico que pode se inserir na estrutura do carbono, ajudando no desenvolvimento da porosidade (MUNIANDY *et al.*, 2014).

Ao observar os resultados do diâmetro médio de poros de ambos os carvões pode concluir-se que, de acordo com a classificação da IUPAC, tratam-se estruturas mesoporosas (THOMMES *et al.*, 2015). A tendência da ativação de NaOH produzir carvões mesoporosos também foi observada por Islam *et al.* (2017), que apresentou um diâmetro médio de 35,5 Å, para carvão ativado a partir de lascas de madeiras.

Na Figura 2 (esquerda) é possível observar o comportamento das isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio do carvão ativado à base do endocarpo de açaí. As isotermas obtidas são características do tipo IV, e mais especificamente, de acordo com uma nova classificação, como do tipo IV(a). Nesse caso, trata-se de um material essencialmente mesoporoso, como pode ser observado pelo resultado obtido da distribuição de poros (Tabela 1), podendo-se destacar que a presença desses mesoporos são importantes para adsorção de moléculas como corantes e proporcionam a maioria da área superficial para carvões impregnados com produtos químicos. Observa-se que ocorre histerese do tipo H4 atribuída a materiais com presença de poros do tipo cone e cunha (THOMMES *et al.*, 2015).

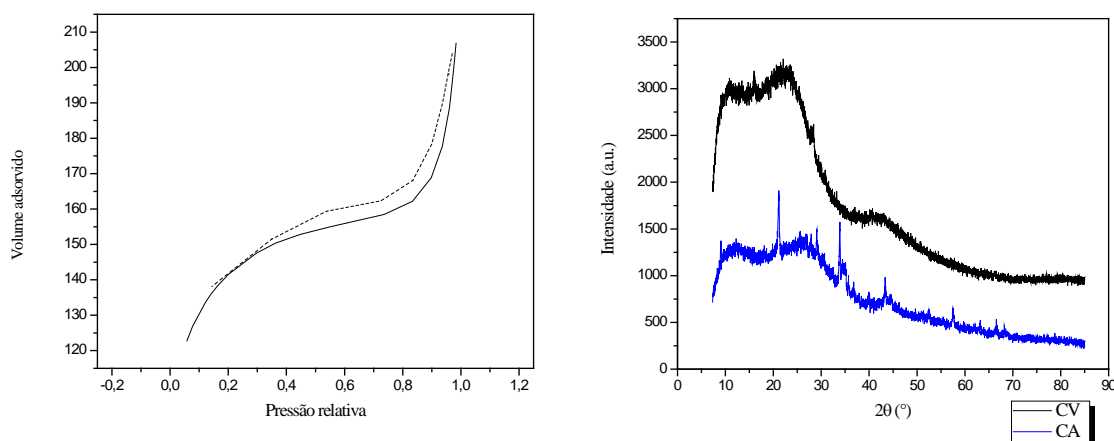


Figura 2: Curvas de isotermas de adsorção-dessorção do carvão ativado do endocarpo de açaí (esquerda) e difratogramas de raios-X do carvão de açaí antes e após a ativação (direita).

A Figura 2 (direita) apresenta os difratogramas de raios-X do carvão de açaí antes (CV) e após a ativação (CA). Com base na disposição dos picos é possível observar que após o processo de ativação ocorreu uma pronunciada redução no espaçamento e na intensidade dos mesmos, provavelmente em decorrência das reações químicas ocorridas durante a ativação. No difratograma CA é possível observar também a formação de alguns picos mais agudos, que podem ser atribuídos a vestígios do ativante que não foram totalmente removidos. No entanto, os difratogramas apresentados apresentam características de carbono amorfo. Resultados semelhantes foram observados por Muniandy *et al.* (2014).

Isoterma de adsorção

Para avaliar a capacidade adsorptiva de um material sólido são desenvolvidas isotermas de adsorção, a partir da relação entre a quantidade adsorvida (q_e) e a concentração de equilíbrio (C_e). A Figura 3 representa a isoterma de adsorção do azul de metileno no carvão ativado.

A convergência dos pontos experimentais com as curvas obtidas a partir das isotermas acarretam características importantes para mecanismo do processo adsorptivo como, por exemplo, a isoterma de Langmuir, onde o modelo supõe que a superfície do sólido é coberta por um grande número de sítios, sendo que cada sítio pode ser ocupado por uma molécula que é adsorvida.

Esses sítios são todos equivalentes e também é considerado que as moléculas que são adsorvidas não interagem entre si e nem com outros sítios, e essa adsorção se completa quando é atingida a saturação, ou seja, quando todos os sítios disponíveis forem ocupados, correspondendo a uma monocamada de adsorvato.

Em outros casos o sistema segue a isoterma de Freundlich, em que a adsorção ocorre com a formação de diversas camadas, conhecido como, multicamadas, ao invés de ser apenas uma monocamada. Finalmente, a junção dos dois modelos, a Isotherma de Langmuir-Freundlich, que pode contemplar as principais nuances de cada um dos modelos, mas em uma única equação.

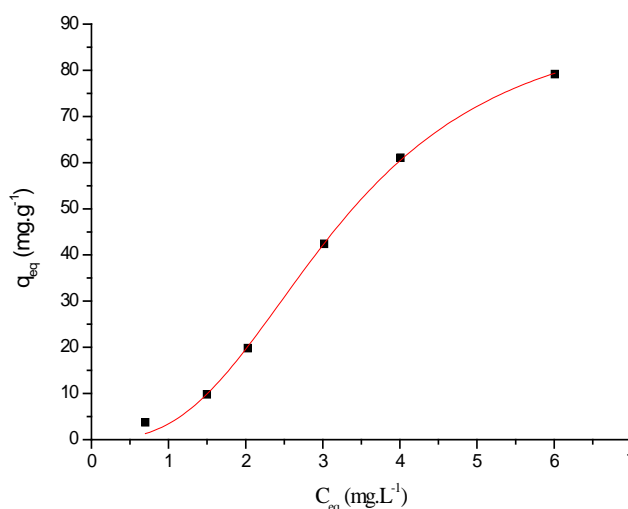


Figura 3: Isotherma de adsorção em fase sólida do azul de metileno no carvão do endocarpo do açaí ativado, modelo Langmuir-Freundlich. Temperatura – 25°C, pH – 5,5.

O modelo que se ajustou aos dados experimentais, para representar o comportamento da adsorção do azul de metileno ao carvão do endocarpo do açaí após a ativação, foi o de Langmuir-Freundlich. Na Tabela 2 estão listados os parâmetros encontrados após comparação com a curva.

Tabela 2: Parâmetros obtidos a partir das isotermas de adsorção do azul de metileno no carvão do endocarpo do açaí ativado.

Modelo Langmuir-Freundlich	
$q_{\max \text{ calc}} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	93,23
$k_1 \text{ (L.mg}^{-1}\text{)}^{1/n}$	0,03836
n	2,79
R^2	0,9976

De acordo com a Tabela 2, a capacidade máxima de adsorção experimental foi de 93,23 mg.g⁻¹ e n maior que um, indicando que há adsorção favorável do corante no carvão ativado com coeficiente de correlação (R^2) de 0,9976.

A Tabela 3 apresenta uma comparação da capacidade máxima de adsorção (q_{\max}) para diferentes adsorventes utilizados na adsorção do corante azul de metileno, disponíveis na literatura. Porém, na comparação, é fundamental levar em consideração a natureza do material estudado e o fato dos experimentos serem conduzidos em diferentes condições. Pois o processo de adsorção pode ser mais ou menos eficiente quando variáveis como concentração inicial de adsorvato, natureza do material adsorvente, tamanho das partículas, temperatura e tempo de contato são alteradas.

Tabela 3: Comparação das capacidades máximas de adsorção do corante azul de metileno usando diferentes carvões ativados.

Matéria-prima	Agente ativador	S_{BET} ($mg^2\ g^{-1}$)	$q_{máx}$ ($mg\ g^{-1}$)	t_{eq} (min)	Referência
Endocarpo de Açaí	NaOH	491,9	93,23	40	Presente estudo
Polpa de beterraba	H ₃ PO ₄	1029,31	244,76	100	Li <i>et al.</i> , 2016
Casca de sementes de palmeira	ZnCl ₂	857	183	360	Garcia <i>et al.</i> , 2017
Flocos de quitosana	NaOH	318,4	143,53	60	Marrakchi <i>et al.</i> , 2017
Caules de madeira	NaOH	1135	359	120	Islam <i>et al.</i> , 2017
Casca de sementes de girassol	ZnCl ₂	1511	240	100	Baytar <i>et al.</i> , 2018
Casca de castanha de caju	ZnCl ₂	875	215	60	Spagnoli <i>et al.</i> , 2017

Com base na Tabela 3, a capacidade máxima de adsorção do carvão ativado, utilizado neste estudo, apresentou valor inferior, quando comparado aos demais adsorventes reportados, provavelmente, devido as diferentes condições experimentais dos estudos e as possíveis diferenças estruturais dos adsorventes, o que influencia diretamente nos resultados de adsorção. Entretanto o equilíbrio entre o adsorvato e adsorvente foi alcançado nos primeiros 40 min de experimento, tempo inferior aos trabalhos anteriormente citados, o que indicando que o processo de remoção do corante azul de metileno no carvão ativado estudado ocorre mais rapidamente.

Apesar do valor da capacidade máxima de adsorção do carvão ativado de açaí ter apresentado um valor inferior, as principais vantagens do seu uso são o custo substancialmente menor do material e a fácil acessibilidade. Sendo uma possibilidade de aplicação do mesmo, transformando-o de resíduo para um produto com grande valor agregado, uma vez que passaria de poluidor para agente de mitigador de agentes impactantes ao meio ambiente.

Termodinâmica de Adsorção

Os parâmetros termodinâmicos obtidos para a adsorção do corante azul de metileno no carvão ativado foram calculados a partir do intercepto do eixo das ordenadas e o coeficiente angular da linha obtida de $\ln(K)$ versus $1/T$ (Figura 4).

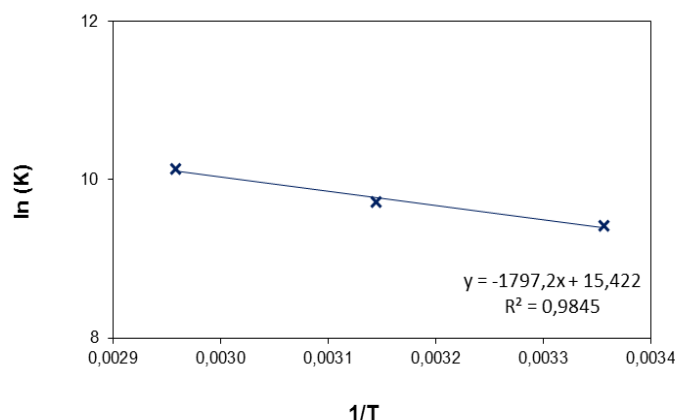


Figura 4: Gráfico de $\ln(K)$ versus $1/T$ para a adsorção de AM por biocarvão de açaí ativado por NaOH; adsorção realizada sob 298K, 303K e 313K.

A entalpia de adsorção, a entropia e a energia livre de Gibbs foram de $-14,94 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $0,13 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ e $-23,33 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (no intervalo entre 298 K e 313K), respectivamente. De acordo com esses parâmetros, a adsorção de azul de metileno pelo carvão de açaí ativado pode ser caracterizada como espontânea e exotérmica. Além disso, o valor negativo de ΔH° (diminuição da constante de equilíbrio com o aumento da temperatura) indica o comportamento de fisissorção do processo, que está relacionado a forças interativas de pequena intensidade, geralmente abaixo de três vezes o calor de vaporização do solvente (RUTHVEN, 2001).

CONCLUSÃO

Pela análise microporosimétrica, foi possível observar que o tratamento em meio alcalino foi satisfatório, fato esse comprovado quando se compara com o resultado do carvão comercial. De acordo com o estudo de equilíbrio, o modelo de Langmuir-Freundlich foi o que se ajustou aos dados experimentais obtidos, apresentando uma capacidade máxima de adsorção de $93,23 \text{ mg.g}^{-1}$. Pela avaliação termodinâmica do adsorvente pode-se verificar que o processo de fisissorção é quem rege a adsorção do carvão ativado aplicado ao azul de metileno.

Portanto, através dos estudos de adsorção realizados, é possível concluir que o carvão do endocarpo do açaí ativado com NaOH, tem potencial para ser utilizado como material adsorvente. Porém, há necessidade de maiores estudos de tecnologias para sua aplicação como matéria-prima para indústrias.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BAYTAR, O., SAHIN, O., SAKA, C. Sequential application of microwave and conventional heating methods for preparation of activated carbon from biomass and its methylene blue adsorption. *Applied thermal Engineering*, v.138, p.542-551, jun.2018.
2. DAHLAN, N.A., LEE, L.W., PUSHPAMALAR, J. NG, S.L. Adsorption of methylene blue onto carboxymethyl sago pulp-immobilized sago waste hydrogel beads. *International Journal of environmental Science and Technology*, v.1, p.1-12, may.2018.
3. DANESHVAR, E., VARIRZADEH, A., NIAZI, A., KOUSHA, M., NAUSHAD, M., BHATNAGAR, A. Desorption of methylene blue dye from brown macroalgae: effects of operating parameters, isotherm study and kinetic modeling. *Journal of Cleaner Production*, v.152, p.443-453, mar.2017.
4. EL-SAYDED, G.O., YEHA, M.M., ASAAD, A.A. Assessment of activated carbon prepared from corncob by chemical activation with phosphoric acid. *Water Resources and Industry*, v.7, n.8, p.66-75, oct. 2014.
5. FOO, K.Y., HAMEED, B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, v.156, p.2-10, sep.2010.
6. GARCIA, J.R., SEDRAN, U., ZAINI, M.A.A., ZAKARIA, Z.A. Preparation, characterization, and dye removal study of activated carbon prepared from palm kernel shell, v.25, p.5076-5085, mar.2018.
7. GONZÁLEZ-GARCÍA, P. Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 82, p. 1393-1414, feb.2018.
8. HASSAN, A.F., ABDEL-MOHSEN, A.M., FOUDA, M.M.G. Comparative study of calcium alginate, activated carbon, and their composite beads on methylene blue adsorption. *Carbohydrate Polymers*, v.102, p.192-198, nov.2014.
9. HUANG, W, CHEN, J., ZHANG, J. Adsorption characteristics of methylene blue by biochar prepared using sheep, rabbit and pig manure. *Environmental Science and Pollution Research*, v.25, p.29256-29266, aug.2018.
10. ISLAM, M.A., AHMED, M.J., KHANDAY, W.A., ASIF, M., HAMEED, B.H. Mesoporous activated carbon prepared from NaOH activation of rattan (*Lacosperma secundiflorum*) hydrochar for methylene blue removal, v.138, p.279-285, jan.2017.
11. KELM, M. A. P., Jr. SILVA, M. J., HOLANDA, S. H. B., ARAUJO, C. M. B., ASSIS, R. B. F., FREITAS, E. J., DOS SANTOS, D. R., SOBRINHO, M. A. M. Removal of azo dye from via adsorption on biochar produced by the gasification of wood wastes. *Environmental Science and Pollution Research*, p. 1-16, jan.2019.

12. KHASRI, A., BELLO, O.S., AHMAD, M.A. Mesoporous activated carbon from Pentace species sawdust via microwave-induced KOH activation: optimization and methylene blue adsorption. *Research on Chemical Intermediates*, v.44, p.5737-5757, apr.2018.
13. LI, D, YAN, J., LIU, Z., LIU, Z. Adsorption kinetic studies for removal of methylene blue using activated carbon prepared from sugar beet pulp. *International Journal Environmental Science and Technology*, v.13, p.1815-1822, may. 2016.
14. Lillo-Ródenas, M. A.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A.; Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH An insight into the chemical activation mechanism. *Carbon*. v. 41, p. 267. feb.2003.
15. 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*, v.1, p.1-7, mar. 2015.
16. MARRAKCHI, F., AHMED, M.J., KHANDAY, W.A., ASIF, M., HAMEED, B.H. Mesoporous-activated carbon prepared from chitosan flakes via single-step sodium hydroxide activation for the adsorption of methylene blue. *International Journal of Biological Macromolecules*, v.98, p.233-239, jan.2017.
17. MUNIANDY, L., ADAM, F., MOHAMED, A.R., NG, E. The synthesis and characterization of high purity mixed microporous/mesoporous activated carbon from rice husk chemical activation with NaOH and KOH. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.197, p.316-323, jun.2014.
18. NAEEM, S., BAHETI, V., MILITKY, J., WIENER, J., BEHARA, P., ASHRAF, A. Sorption properties of iron impregnated activated carbon web for removal of methylene blue from aqueous media. *Fibers and Polymers*, v.17, p. 1245-1255, jun.2016.
19. RUTHVEN, D.M. Adsorption, Fundamentals, in: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, p. 32. 2001.
20. SATO, M. K. Biocarvão de resíduos de açaí como condicionante de solos. Tese de Doutorado. Belém, PA:UFRA. 73p. 2018.
21. SILVA, F.S. Efeito dos tamanhos padronizados de retalhos de madeira na melhoria do funcionamento de um gaseificador de biomassa. Dissertação de Mestrado. Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Universidade Federal da Paraíba. 54p. 2017.
22. SILVA, F. S. Efeito dos tamanhos padronizados de retalhos de madeira na melhoria do funcionamento de um gaseificador de biomassa. Dissertação de Mestrado. Paraíba, PB: UFPB, 2017. 54p.
23. SIPS, R. On the structure of a catalyst surface. *The Journal of Chemical Physics*, v.16, p.490-495, dec.1984.
24. SPAGNOLI, A.A., GIANNAKOUDAKIS, D.A., BASHKOVA, S. Adsorption of methylene blue on cashew nut Shell based carbons activated with zinc chloride: The role of surface and structural parameters. *Journal Molecular Liquids*, v.229, p.465-471, dec. 2016.
25. THOMMES, M., KANEKO, K., NEIMARK, A.V., OLIVIER, J.P., RODRIGUEZ-REINOSO, F., ROUQUEROL, J., SING, K.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*, v.87, p.1051-1069, apr.2015.
26. YANG, S. T., CHEN, S., CHANG, Y., CAO, A., LIU, Y.; WANG, H. Removal of methylene blue from aqueous solution by graphene oxide. *Journal of colloid and interface science*, v. 359, n. 1, p. 24-29, jul.2011.