

Aplicação de resíduos agronômicos de *Anadenanthera macrocarpa* (Benth.) ativados quimicamente com H₃PO₄ para adsorção do corante azul de metileno

T. L. RODRIGUES¹, G. S. ROSA¹ e A. R. F. de ALMEIDA¹

¹Engenharia Química, Universidade Federal do Pampa
Avenida Maria Anunciação Gomes Godoy, 1650, Bagé, Rio Grande do Sul 96413-172, Brasil
E-mail: andrealmeida@unipampa.edu.br

ABSTRACT

The Red-Angico (*Anadenanthera macrocarpa* (Benth.) Brenan) is a Brazilian native plant that produces a large amount of waste, which presents a dry appearance, with no application or commercial value. Researches have been developed about the use of biomass as adsorbent which showed good results. This study aims to investigate the application of the Red-Angico residues as adsorbent through a study about the adsorption kinetic and isotherm, and evaluating its properties with and without chemical activation with H₃PO₄. The experimental data were adjusted according to the kinetic models of pseudo-first order and pseudo-second order. The model that presented the best fit was the pseudo-second order in both experiments. The adsorption capacities, in the kinetic study, obtained experimentally were close to 7.45 mg.g⁻¹. It was possible to observe that the isotherm model best adjusted to the experimental data, for both materials, was the Sips isotherm, being classified as type L and subgroup 2. The results obtained indicate that possibly the impregnation of the material with H₃PO₄ promoted a less uniform distribution of energy in the active sites, as well as the formation of several layers of adsorbate on the surface of the adsorbent material. The maximum removal capacity in the EXP1 and EXP2 experiments was 17.8 mg.g⁻¹ and 24.7 mg.g⁻¹, respectively.

Keywords: *Methylene blue; Adsorption; Red-Angico.*

RESUMO

O Angico-vermelho (*Anadenanthera macrocarpa* (Benth.) Brenan) consiste em uma planta nativa brasileira que produz uma quantidade elevada de resíduos, os quais apresentam aparência seca, sem aplicação ou valor comercial conhecidos. Diversas pesquisas têm sido realizadas a respeito do emprego de biomassas como adsorventes, os quais têm apresentado bons resultados. O presente estudo teve como objetivo investigar a aplicação de resíduos de Angico-vermelho como adsorbente através de um estudo a respeito da cinética e isoterma de adsorção, e avaliando suas propriedades com e sem ativação química com H₃PO₄. Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram ajustados aos dados experimentais, sendo o de pseudo-segunda ordem mais adequado para ambos experimentos. As capacidades de adsorção, no ensaio cinético, obtidas experimentalmente foram próximas a 7,45 mg.g⁻¹. Foi possível observar que o modelo de isoterma melhor ajustado aos dados experimentais, para ambos materiais, foi a isoterma de Sips, sendo classificada como do tipo L e subgrupo 2. Os resultados obtidos indicam a possibilidade da impregnação do material com H₃PO₄ ter promovido uma distribuição de energia menos uniforme dos sítios ativos, bem como a formação de heterocamadas na superfície do material adsorbente. As capacidades máximas de adsorção dos adsorventes sem e com ativação química foram de 17,8 mg.g⁻¹ e 24,7 mg.g⁻¹, respectivamente.

Palavras-chave: *Azul de metileno; Adsorção; Angico-vermelho.*

INTRODUÇÃO

O Angico-vermelho (*Anadenanthera macrocarpa* (Benth.) Brenan) consiste em uma planta nativa brasileira (FIGUEREDO *et al.*, 2012), a qual é responsável pela produção de uma elevada quantidade de resíduos com aspecto seco, sem aplicação ou valor comercial conhecidos. A literatura reporta o emprego de resíduos agrônômicos, tais como cascas de laranja e banana (ANNADURAI *et al.*, 2002), casca de maracujá (PAVAN *et al.*, 2007), sementes de angico-vermelho (DOTTO *et al.*, 2020), resíduo de Eucalipto (HAN *et al.*, 2020), bagaço de cana-de-açúcar (JAIS *et al.*, 2020), espiga de milho (MEDHAT *et al.*, 2021), bambu (NEGARA *et al.*, 2020), casca de arroz (MIMURA, 2010) e resíduo de café (WONG *et al.*, 2020) na forma de precursores na produção de materiais adsorventes. Isso ocorre devido ao baixo custo desses materiais, composição química adequada para a adsorção, propriedade renovável e disponibilidade (TZVETKOV *et al.*, 2016; NEGARA *et al.*, 2020).

A fim de promover a obtenção de materiais com propriedades químicas, físicas e estruturais indicadas para seu emprego como adsorventes, podem ser realizados processos denominados de ativação (MACÍAS-GARCÍA *et al.*, 2019). Esses podem ser químicos ou físicos, em que, conforme indicado por Yossa *et al.* (2020), a ativação química consiste em um método mais econômico, em comparação com a ativação física, e acarreta em efeitos mais intensos (YOSSA *et al.*, 2020). A ativação química ocorre através da impregnação dos materiais com agentes ativantes, tais como $ZnCl_2$, H_2SO_4 , $NaOH$, KOH , K_2HPO_4 ou H_3PO_4 , os quais promovem uma alteração na estrutura do material, levando ao aumento da sua porosidade, área superficial e posterior capacidade máxima de adsorção

(CUERDA-CORREA *et al.*, 2008; TZVETKOV *et al.*, 2016). Fatores como a natureza do material precursor, condições e método de ativação têm um efeito considerável na forma, tamanho dos poros e morfologia da superfície do material ativado (NEGARA *et al.*, 2020).

Desta forma, o presente trabalho teve como objetivo desenvolver um novo adsorvente através do reaproveitamento dos resíduos agrônômicos de Angico-vermelho ativados com H_3PO_4 , bem como, caracterizar o material e avaliar o seu potencial como removedor de azul de metileno, presente em solução aquosa, através de estudos da cinética e isotermas de adsorção.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

A matéria-prima utilizada foi as cascas das vagens de Angico-vermelho (*Anadenanthera macrocarpa* (Benth.) Brenan) obtidas em um único lote (-31°19'12.5" S, 54°06'23.0" W) no ano de 2020. Esse material foi previamente moído em moinho de facas e seco durante 24 h em estufa a 105°C, constituindo o EXP1. Na etapa de impregnação, o material permaneceu em repouso juntamente com uma solução de H_3PO_4 na razão de 2:1 em massa. O tempo de contato foi de 24 h na temperatura ambiente. Ao fim do processo, realizou-se uma lavagem básica com $NaOH$ (0,1 M) a fim de promover a neutralização do material, na sequência realizou-se a secagem do mesmo nas condições descritas anteriormente, obtendo o EXP2.

Caracterização dos adsorventes

A determinação do diâmetro de partícula (d_p) foi realizada por ensaio de peneiramento. Os valores de massa específica real (ρ_r) foram obtidos em picnometria gasosa (ULTRAPYC 1200e, Quantachrome Instruments). A massa específica *bulk* (ρ_b) das amostras foram determinadas via ensaio de proveta. A porosidade do leito de partículas (ϵ) foi calculada a partir da relação entre ρ_r e ρ_b .

Para a análise imediata utilizou-se as normas ASTM E1755 e E872. A análise termogravimétrica da DrTGA para todos os materiais foi realizada em uma termobalança (Shimadzu, TGA-50), usando atmosfera de nitrogênio gasoso a 50 mL/min, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min até 600°C.

Adsorção com Azul de Metileno

Todos os ensaios de adsorção foram realizados em batelada, utilizando soluções de azul de metileno e em duplicata. Os cálculos para a concentração de corante foram realizados a partir da curva de calibração, obtida em espectrofotômetro (UV-VIS spectrophotometer Kazuaki, II-226, China) a 660 nm. Os valores para a capacidade de adsorção foram obtidos por meio da Equação 1,

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m_{ad}} \quad (1)$$

onde q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio, C_0 é a concentração inicial da solução, C_e é a concentração do adsorbato em equilíbrio na solução, V é o volume da solução e m_{ad} é a massa do adsorvente.

Na cinética de adsorção utilizou-se a proporção de 1:50 de massa do material adsorvente, em relação ao volume de solução de azul de metileno na

concentração de 50 mg/L. Submeteu-se as amostras a uma agitação de 150 rpm, variando o tempo entre zero e 180 min, no EXP1, e entre zero e 90 min nos EXP2. Ao término do processo as amostras foram centrifugadas durante 20 min a 3000 rpm. A concentração de corante remanescente foi determinada através da leitura das absorvâncias a 660 nm em espectrofotômetro. Os resultados obtidos foram ajustados aos modelos de Pseudo 1ª ordem (Equação 2) e Pseudo 2ª ordem (Equação 3).

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 \cdot t}) \quad (2)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (3)$$

onde t corresponde ao tempo, q_t à quantidade de corante adsorvido em um dado momento, k_1 e k_2 são constantes de velocidade de adsorção de 1ª ordem e 2ª ordem, respectivamente.

Para a construção das isotermas de adsorção, utilizou-se 25 mL de solução de azul de metileno [150 mg.L⁻¹], variando a massa de amostras entre 0,5 e 1,6 g. O ensaio foi realizado em uma mesa agitadora durante 2 h a 150 rpm. Subsequentemente, as amostras foram centrifugadas por 20 min a 3000 rpm e tiveram suas absorvâncias lidas em espectrofotômetro UV-Vis a 660 nm. Os modelos de Freundlich (Equação 4), Langmuir (Equação 5) e Sips (Equação 6) foram utilizados para avaliar os dados experimentais obtidos.

$$q = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

$$q = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

$$q = \frac{q_m K_S C_e^{\frac{1}{n_S}}}{1 + K_S C_e^{\frac{1}{n_S}}} \quad (6)$$

Nessas equações q é a capacidade de adsorção, C_e é a concentração no equilíbrio,

q_m é a capacidade máxima de adsorção, k_L , k_f e k_s são constantes dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips, respectivamente, e n_s corresponde ao coeficiente de heterogeneidade de Sips.

Para ambos os estudos, isto é, cinética e isotermas de adsorção, analisou-se os ajustes dos modelos pelos parâmetros estatísticos do coeficiente de correlação (R^2), erro médio relativo (P_p) e qui-quadrado (X^2). Foi realizada também a análise de variância dos modelos pela tabela de ANOVA, considerando um nível de confiança correspondente a 95%.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta os dados obtidos através das análises de caracterização dos materiais.

Tabela 1: Dados de caracterização física

Parâmetro	EXP1	EXP2
d_p (mm)	0,53	0,43
ρ_r (kg.m ⁻³)	1476,20±0,01	1471,37±0,01
ρ_b (kg.m ⁻³)	376,26±3,93	418,14±2,42
ε (-)	0,75	0,72

Fonte: Autores (2021)

As análises indicaram que a impregnação com H₃PO₄ promoveu uma redução de 19% no d_p devido à desidratação promovida pelo agente ativante, modificando sua estrutura, o que pode indicar um aumento na área superficial específica, conforme observado por Macías-García *et al.* (2019) ao empregar o H₃PO₄ na ativação de kenaf. Os valores de ρ_r ficaram próximos aos indicados pela literatura para resíduos agrícolas, em que Mani *et al.* (2004) obtiveram valor de ρ_r correspondente à 132 kg.m⁻³ para a palha de trigo. Observou-se, ainda, que o tratamento

químico promoveu pouca influência na porosidade do leito de partículas, onde obteve-se os valores de 0,75 e 0,72, para o material apenas moído e impregnado com H₃PO₄, respectivamente.

Tabela 2: Dados análise imediata

Parâmetro	EXP1	EXP2
U_{bu} (%)	7,77±0,25	0,48±0,07
C_z (%)	1,77±0,39	6,02±0,50
M_V (%)	72,22±9,23	64,65±1,86
C_F (%)	18,24	28,84

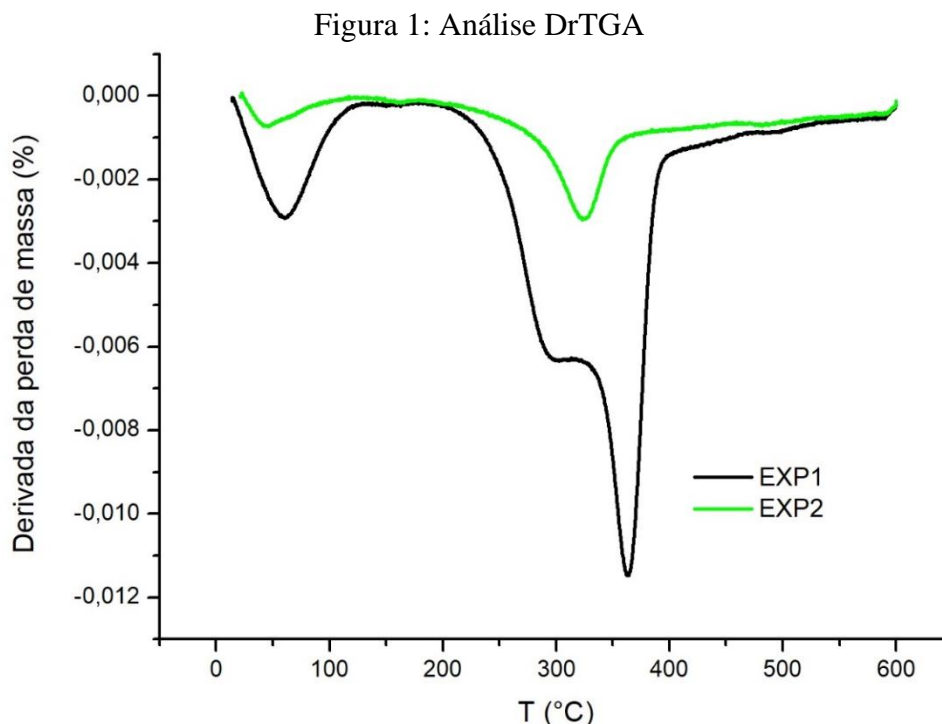
Fonte: Autores (2021)

A análise imediata indicou que a impregnação promoveu uma redução na umidade do material, bem como no teor de voláteis, o qual foi correspondente a 64,65%, típico de biomassas as quais são compostas basicamente de carbono, hidrogênio e oxigênio que são volatilizados rapidamente (LEON, 2015), o que também foi observado por Negara *et al.* (2020). Conforme citado por Silva *et al.* (2020), a redução do teor de matéria volátil pode indicar uma perda gradual de voláteis controlada pelo efeito inibitório do H₃PO₄, levando a uma não formação de produtos voláteis derivados da celulose presente no material. Assim, o aumento no teor de carbono fixo pode ser relacionado a este fato, visto que de acordo com Negara *et al.* (2020), o aumento no teor de carbono fixo se deve à eliminação de outros compostos, através da decomposição térmica, em que os voláteis são reduzidos e convertidos para carbono fixo, onde esse aumento no teor de carbono fixo consiste em uma característica relevante para um bom material adsorvente.

Os teores de umidade, cinzas e matéria volátil ficaram dentro da faixa indicada por Negara *et al.* (2020). A redução na umidade e matéria volátil, e aumento no teor de carbono fixo, após a impregnação do material precursor,

também foi observado por Silva *et al.* (2020), bem como o aumento no teor de cinzas após a impregnação com H_3PO_4 . A

Figura 1 apresenta os resultados da análise de DrTGA.



Fonte: Autores (2021)

Os resultados da Figura 1 sugeriram a perda de água e compostos com baixo peso molecular, em aproximadamente 100°C, a degradação das hemiceluloses em aproximadamente 300°C, e a degradação de grupos com oxigênio da superfície do material como a celulose e a lignina acima de 350°C (TZVETKOV *et al.*, 2016).

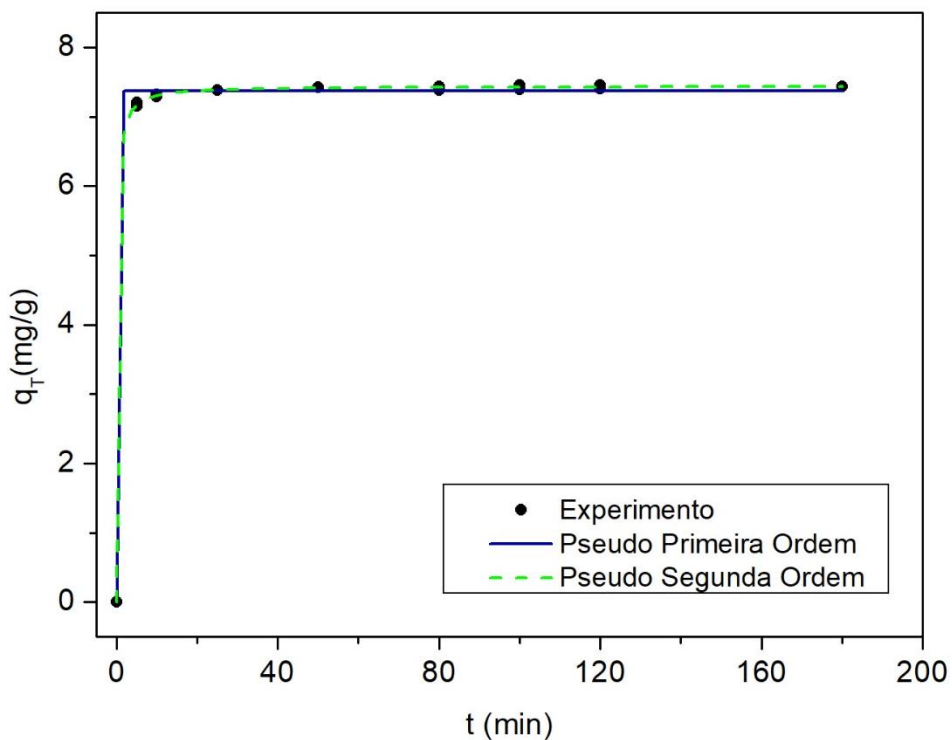
Foi possível perceber que o pico relativo à água, correspondente a 100°C, é menos intenso na amostra com tratamento químico, visto que o H_3PO_4 age como um agente desidratante.

Observou-se, também, que o pico em 350°C apresentou menor intensidade na amostra impregnada com H_3PO_4 , indicando que a impregnação levou à degradação da celulose e lignina. A ausência do pico em

300°C sugeriu que o tratamento levou, também, à degradação das hemiceluloses.

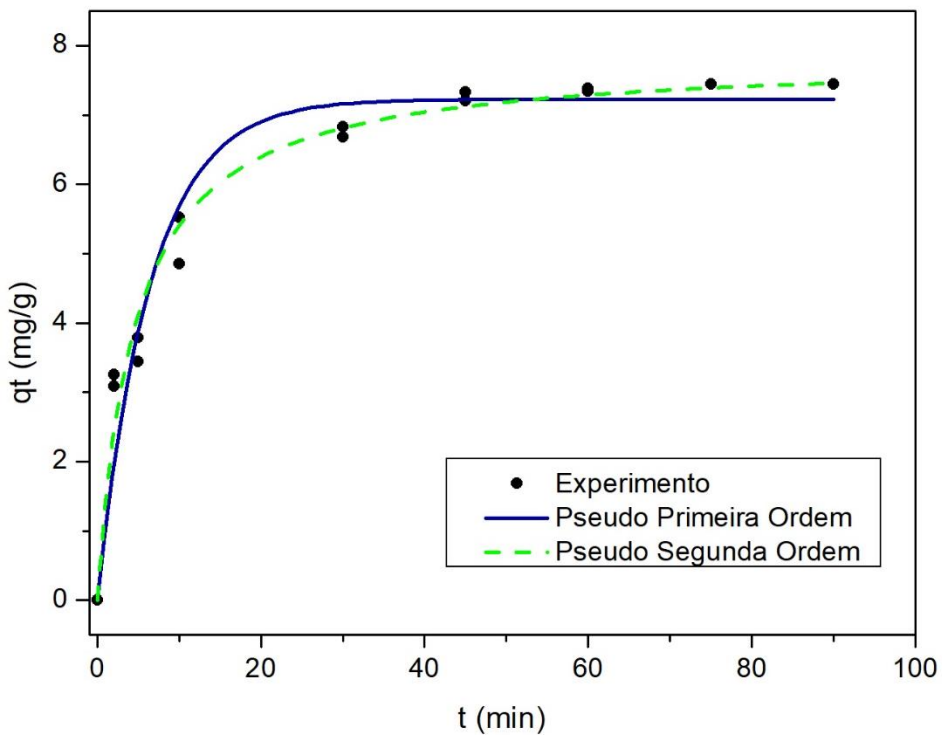
As Figuras 2 e 3 mostram as curvas da capacidade de adsorção (q_t) em função do tempo (t) para EXP1 e EXP2, respectivamente. É possível observar nessa figura que o sistema atingiu o equilíbrio em aproximadamente 10 e 30 min, respectivamente, nos EXP1 e EXP2. No caso analisado, considerando a rápida velocidade de adsorção, o processo foi determinado majoritariamente pelo mecanismo de transferência de massa convectivo. Esta afirmação foi corroborada pelos dados do coeficiente de correlação (R^2) e menor valor de erro relativo (%) e qui-quadrado (X^2) obtidos no ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos, conforme indicado na Tabela 3

Figura 2: Capacidade de adsorção em função do tempo EXP1



Fonte: Autores (2021)

Figura 3: Capacidade de adsorção em função do tempo EXP2



Fonte: Autores (2021)

Tabela 3: Dados obtidos do ajuste dos modelos aos EXP1 e EXP2

Modelos	Pseudo 1ª ordem		Pseudo 2ª ordem	
	EXP1	EXP2	EXP1	EXP2
Parâmetros	$q_e=7,37$	$q_e=7,23$	$q_e=7,44$	$q_e=7,83$
	$k_1=14,37$	$k_1=0,15$	$k_2=0,73$	$k_2=0,03$
R^2	0,99	0,95	0,99	0,98
X^2	$7,37 \times 10^{-3}$	0,29	5×10^{-4}	0,13
P_p (%)	0,81	7,99	0,24	5,57
MQ_R/MQ_r	13100,47	363,52	193512,98	800,19
$F(R, r)$	4,49	4,49	4,49	4,49

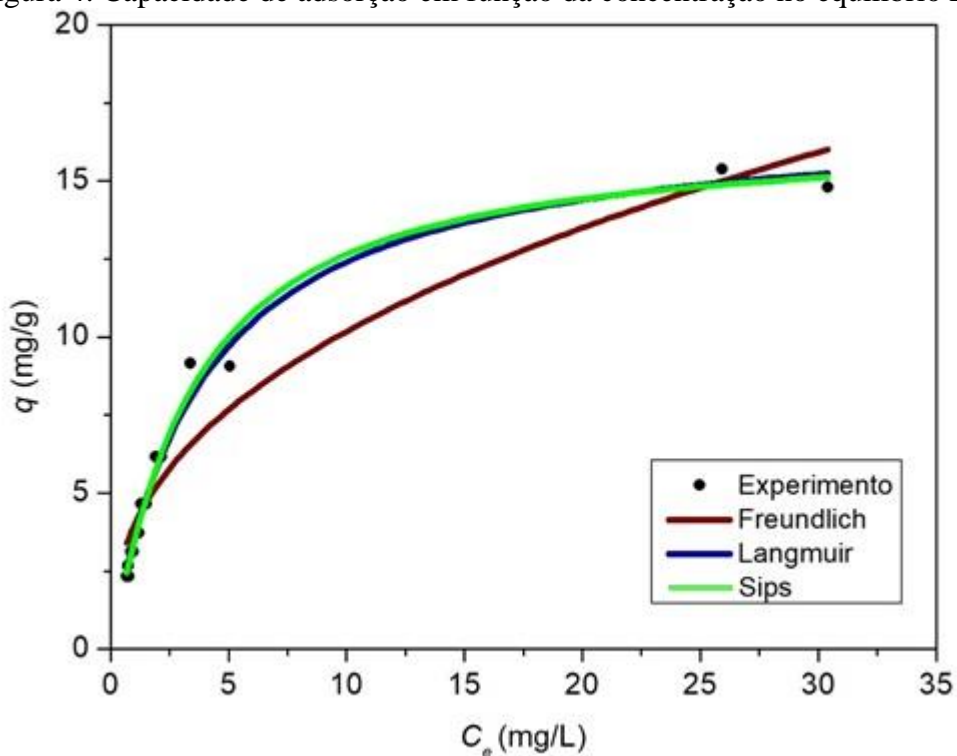
Fonte: Autores (2021)

Na Tabela 3 é possível perceber que os modelos de Pseudo 1ª ordem e Pseudo 2ª ordem são capazes de descrever os dados experimentais. Observa-se também nesses dados que o modelo de Pseudo 2ª ordem ajustou-se ligeiramente melhor que o de Pseudo 1ª ordem, apresentando maiores coeficientes de correlação (R^2) e menores valores de erro relativo (%) e qui-quadrado (X^2), corroborando com o que foi observado por Ioannidou *et al.* (2010).

Foi possível perceber que após a impregnação ocorreu uma redução na constante de velocidade, bem como um aumento na capacidade de adsorção no equilíbrio. Observou-se, também, que os valores de capacidade de adsorção, obtidos experimentalmente no ensaio cinético, ficaram próximos aos valores indicados pelos modelos. No EXP1 este parâmetro foi igual a $7,43 \text{ mg.g}^{-1}$ e para o EXP2 correspondeu ao valor de $7,44 \text{ mg.g}^{-1}$.

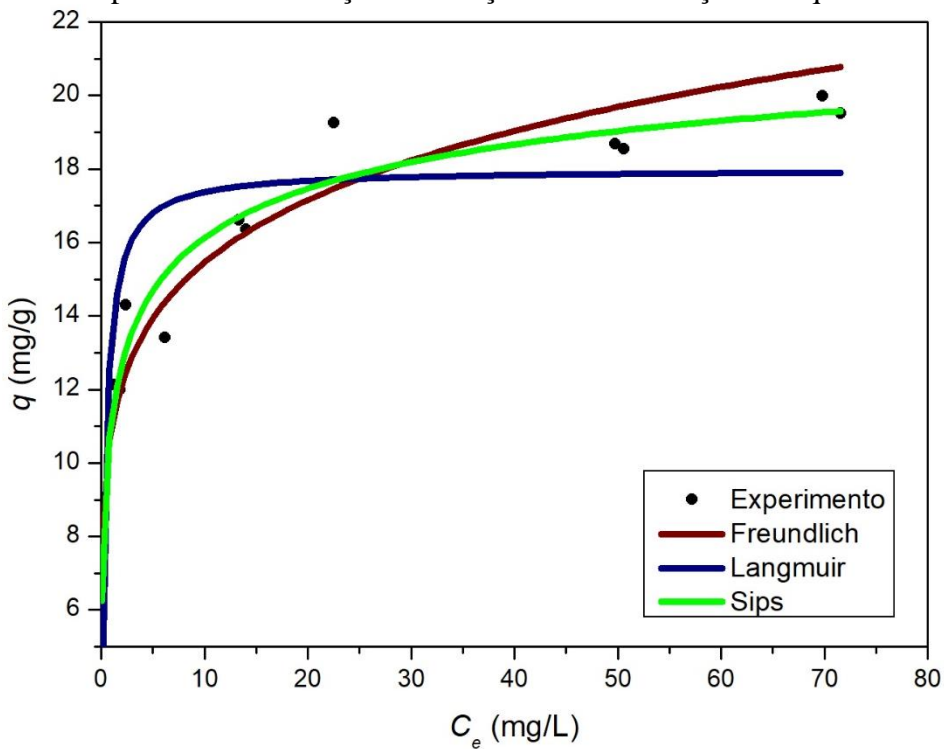
As Figuras 4 e 5 apresentam as curvas da capacidade de adsorção em função da concentração no equilíbrio para os modelos de isotermas de adsorção ajustados aos dados do EXP1 e EXP2, respectivamente, e na Tabela 4 são indicados os valores obtidos por meio dos ajustes dos modelos de isotermas aos dados experimentais. As isotermas (Figuras 4 e 5) podem ser classificadas como do tipo L (subgrupo 2), conforme a classificação elaborada por Giles *et al.* (1960), este tipo sugere que as moléculas adsorvidas na superfície têm orientação vertical em virtude de uma atração intermolecular forte. A Tabela 4 mostra que o modelo de Sips se adequou melhor aos dados experimentais de ambos experimentos, devido aos altos valores do coeficiente de correlação (R^2) e baixos valores do erro médio relativo (P_p) e qui-quadrado (X^2) obtidos pelo modelo.

Figura 4: Capacidade de adsorção em função da concentração no equilíbrio EXP1



Fonte: Autores (2021)

Figura 5: Capacidade de adsorção em função da concentração no equilíbrio EXP2



Fonte: Autores (2021)

Tabela 4: Ajuste dos modelos aos dados do EXP1 e EXP2.

Modelo	Freundlich		Langmuir		Sips	
	EXP1	EXP2	EXP1	EXP2	EXP1	EXP2
Parâmetros	$n=2,61$ $k_F=4,36$	$n=6,64$ $k_F=10,93$	$q_m=16,6$ $k_L=0,33$	$q_m=17,99$ $k_L=2,82$	$q_m=17,8$ $k_s=0,31$ $1/n_s=0,87$	$q_m=24,7$ $k_s=0,82$ $1/n_s=0,36$
R^2	0,94	0,92	0,98	0,84	0,98	0,97
X^2	1,07	2,01	0,43	4,29	0,42	0,66
P_p (%)	17,32	8,54	12,03	14,26	11,48	3,61
MQ_R/MQ_r	235,84	172,09	605,10	73,11	310,43	250,51
$F(R, r)$	4,60	4,60	4,60	4,60	3,81	3,81

Fonte: Autores (2021)

O modelo de Sips é um modelo empírico construído a partir das isotermas de Langmuir e Freundlich, em que a baixas concentrações do adsorvato reduz-se à isoterma de Freundlich, e em altas concentrações torna-se semelhante à isoterma de Langmuir. O parâmetro $1/n_s$, do modelo de Sips, indica a heterogeneidade do sistema, a qual pode ser tanto do bioissorvente quanto do adsorvato, ou uma combinação de ambos. Ao aproximar-se de 1, este parâmetro indica que a isoterma se assemelha à de Langmuir, e quanto mais próximo de 0 a mesma aproxima-se à de Freundlich. O modelo de Langmuir assume que o processo de adsorção ocorre na superfície do adsorvente em sítios homogêneos. Quanto ao modelo de Freundlich, este considera que o sólido é heterogêneo e que há diferentes tipos de sítios de adsorção com energias adsorptivas variadas (FEBRIANTO *et al.*, 2009).

Ao analisar na Tabela 4 a MQ_R/MQ_r , em ambos experimentos, os valores obtidos foram maiores que o indicado pelo teste $F(R, r)$, em um nível de confiança de 95%, indicando que as regressões são estatisticamente significativas e que os modelos foram bem ajustados. Considerando que o modelo de Sips se ajustou melhor aos dados de equilíbrio a capacidade máxima de adsorção foi de 17,8

mg.g⁻¹ no EXP1 e 24,7 mg.g⁻¹ no EXP2. Os valores de q_m obtidos foram semelhantes ao encontrado por Bulut e Aydin (2006), que obtiveram valores entre 16,56 e 21,50 mg.g⁻¹ no emprego de casca de trigo como material adsorvente.

De acordo com Tzvetkov *et al.* (2016), a impregnação de materiais com agentes desidratantes promove um aumento na área superficial do mesmo, bem como no poder de adsorção, o que pode ser observado através dos dados de capacidade máxima de adsorção dos materiais antes e após o tratamento químico, ilustrados pelos EXP1 e EXP2, respectivamente.

Também foi possível supor que ao impregnar o material com H₃PO₄ é provável que a distribuição da energia nos sítios ativos tenha se tornado menos uniforme, e que o processo de adsorção pode ter ocorrido através da formação de várias camadas sobrepostas (SILVA *et al.*, 2020). Este resultado difere do material que foi apenas moído, visto que o parâmetro $1/n$ foi de 0,87 no EXP1, indicando uma aproximação do modelo de Langmuir o qual considera um processo de adsorção mais homogêneo. O EXP2 apresentou $1/n$ correspondente a 0,36 sugerindo uma inclinação ao modelo de Freundlich, o qual é caracterizado por considerar um processo

de adsorção mais heterogêneo (BELHACHEMI e ADDOUN, 2011).

CONCLUSÃO

Conclui-se que a ativação com H_3PO_4 proporcionou uma melhora nas características dos resíduos de Angico-vermelho. Os ensaios de cinética de adsorção indicaram que o modelo melhor descreve os dados experimentais, de ambos ensaios, foi o de pseudo 2ª ordem. Os valores de capacidade de adsorção experimentais para as cinéticas ficaram próximos a $7,45 \text{ mg.g}^{-1}$ nos dois experimentos, sendo muito próximos aos preditos pelos modelos. O modelo de isoterma de adsorção de Sips ajustou-se melhor aos dados experimentais, sendo as duas isotermas obtidas classificadas como do tipo L subgrupo 2. A impregnação do material com H_3PO_4 promoveu um aumento na capacidade máxima de remoção do corante, de $17,8 \text{ mg.g}^{-1}$ no EXP1 e $24,7$ no EXP2, bem como a formação de heterocamadas de adsorção.

NOMENCLATURA

C_0	Concentração inicial da solução	mg.L^{-1}
C_e	Concentração no equilíbrio	mg.g^{-1}
C_F	Teor de carbono fixo	%
C_Z	Teor de cinzas	%
d_p	Diâmetro de partícula	μm
k_1	Constante de velocidade de 1ª ordem	min^{-1}
k_2	Constante de velocidade de 2ª ordem	$\text{g.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$
k_F	Constante do modelo de Freundlich	$\text{mL}^3.\text{g}^{-1}$
k_L	Constante do modelo de Langmuir	$\text{g}^3.\text{mg}^{-1}$

k_S	Constante do modelo de Sips	-
m_a	Massa de adsorvente	g
d		
M_V	Teor de matéria volátil	%
	Coefficiente de heterogeneidade de Freundlich	-
n		
n_S	Coefficiente de heterogeneidade de Sips	-
P_P	Erro relativo médio	-
q_e	Capacidade de adsorção no equilíbrio	mg.g^{-1}
q_m	Capacidade máxima de adsorção	mg.g^{-1}
q_t	Quantidade de corante adsorvido	mg.g^{-1}
R^2	Coefficiente de correlação	-
T	Temperatura	$^{\circ}\text{C}$
t	Tempo	min
U_b	Teor de umidade em bulbo úmido	%
u		
V	Volume de solução	mL
X^2	Quí-quadado	-
ε	Porosidade	-
ρ_b	Massa específica aparente	kg.m^{-3}
ρ_r	Massa específica real	kg.m^{-3}

REFERÊNCIAS

- ANNADURAI, G *et al.* Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 92, n. 3, p. 263-274, 10 jun. 2002. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0304-3894\(02\)00017-1](http://dx.doi.org/10.1016/s0304-3894(02)00017-1).
- BELHACHEMI, Meriem; ADDOUN, Fatima. Comparative adsorption isotherms and modeling of methylene blue onto activated carbons. **Applied Water Science**, [S.L.], v. 1, n. 3-4, p. 111-117, 27 set. 2011. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s13201-011-0014-1>.

- BULUT, Yasemin; AYDIN, Haluk. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. **Desalination**, [S.L.], v. 194, n. 1-3, p. 259-267, jun. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2005.10.032>.
- CUERDA-CORREA, Eduardo M. *et al.* Textural and morphological study of activated carbon fibers prepared from kenaf. **Microporous and Mesoporous Materials**, [S.L.], v. 111, n. 1-3, p. 523-529, abr. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.08.025>
- FEBRIANTO, Jonathan *et al.* Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 162, n. 2-3, p. 616-645, mar. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.042>.
- FIGUEREDO, Fernando G. *et al.* Modulation of the Antibiotic Activity by Extracts from *Amburana cearensis* A. C. Smith and *Anadenanthera macrocarpa* (Benth.) Brenan. **Biomed Research International**, [S.L.], v. 2013, p. 1-5, 2013. Hindawi Limited. <http://dx.doi.org/10.1155/2013/640682>.
- GILES, C. H. *et al.* Studies in adsorption. XVI The measurement of specific surface areas of finely divided solids by solution adsorption. **Journal of Applied Chemistry**, [S.L.], v. 12, n. 6, p. 266-273, 4 maio 2007. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/jctb.5010120605>.
- HAN, Qiaoning *et al.* High adsorption of methylene blue by activated carbon prepared from phosphoric acid treated eucalyptus residue. **Powder Technology**, [S.L.], v. 366, p. 239-248, abr. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2020.02.013>.
- IOANNIDOU, Ourania A. *et al.* Preparation of activated carbons from agricultural residues for pesticide adsorption. **Chemosphere**, [S.L.], v. 80, n. 11, p. 1328-1336, set. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.06.044>.
- JAIS, Farahin Mohd *et al.* Experimental design via NaOH activation process and statistical analysis for activated sugarcane bagasse hydrochar for removal of dye and antibiotic. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S.L.], v. 9, n. 1, p. 104829, fev. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2020.104829>.
- LEON, Vitória Brocardo de. **Aplicação de biossorventes no tratamento de efluentes contaminados com corante**. 2015. 65 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, 2015.
- MACÍAS-GARCÍA, A. *et al.* Preparation of activated carbon from kenaf by activation with H₃PO₄. Kinetic study of the adsorption/electroadsorption using a system of supports designed in 3D, for environmental applications. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S.L.], v. 7, n. 4, p. 103196, ago. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2019.103196>.
- MEDHAT, Ahmed *et al.* Efficiently activated carbons from corn cob for methylene blue adsorption. **Applied Surface Science Advances**, [S.L.], v. 3, p. 100037, mar. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsadv.2020.100037>.

MIMURA, Aparecida Maria Simões *et al.* Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} . **Química Nova**, [S.L.], v. 33, n. 6, p. 1279-1284, 2010. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422010000600012>.

NEGARA, Dewa Ngakan Ketut Putra *et al.* Textural characteristics of activated carbons derived from tabah bamboo manufactured by using H_3PO_4 chemical activation. **Materials Today: Proceedings**, [S.L.], v. 22, p. 148-155, 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2019.08.030>.

PAVAN, Flávio André *et al.* Removal of methylene blue dye from aqueous solutions by adsorption using yellow passion fruit peel as adsorbent. **Bioresource Technology**, [S.L.], v. 99, n. 8, p. 3162-3165, maio 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2007.05.067>.

SALOMÓN, Yamil L. O. de *et al.* Application of seed residues from *Anadenanthera macrocarpa* and *Cedrela fissilis* as alternative adsorbents for remarkable removal of methylene blue dye in aqueous solutions. **Environmental Science and Pollution Research**, [S.L.], v. 28, n. 2, p. 2342-2354, 3 set. 2020. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-020-10635-0>.

SILVA, Marcela C. *et al.* H_3PO_4 -activated carbon fibers of high surface area from banana tree pseudo-stem fibers: adsorption studies of methylene blue dye in batch and fixed bed systems. **Journal of Molecular Liquids**, [S.L.], v. 324, p. 114771, fev. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114771>.

TZVETKOV, George *et al.* Mechanochemical and chemical activation of lignocellulosic material to prepare powdered activated carbons for adsorption applications. **Powder Technology**, [S.L.], v. 299, n. 1, p. 41-50, out. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2016.05.033>.

Weber, W. J., Morris, J. C., 1963. **Kinetics of adsorption on carbon from solution**. Journal of Sanitary Engineering, Division ASCE. 89, 31 – 60.

WONG, Syieluing *et al.* Effective removal of anionic textile dyes using adsorbent synthesized from coffee waste. **Scientific Reports**, [S.L.], v. 10, n. 1, p. 110-123, 19 fev. 2020. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-020-60021-6>.

YOSSA, L.M. Ndjientcheu *et al.* Synthesis of a cleaner potassium hydroxide-activated carbon from baobab seeds hulls and investigation of adsorption mechanisms for diuron. **Scientific African**, [S.L.], v. 9, p. 100-115, set. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sciaf.2020.e00476>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2468227620302143>. Acesso em: 21 mar. 2021.