

Artigo

Produção, Caracterização e Aplicação do Carvão Ativado Obtido a partir do Sabugo de Milho: A Busca pelo Reaproveitamento de um Resíduo Agroindustrial

De Sales, P. F.;* Bertoli, A. C.; Pinto, F. M.; Magriotis, Z. M.

Rev. Virtual Quim., 2015, 7 (4), 1174-1188. Data de publicação na Web: 21 de janeiro de 2015

<http://www.uff.br/rvq>

Production, Characterization and Application of Activated Carbon Obtained from the Corncob: The Search for the Reuse of an Agroindustrial Waste

Abstract: The production, characterization and application of activated carbon obtained from corncobs as an adsorbent was studied. Fresh material was submitted to thermal analysis (TG-DTA), and the carbon obtained from chemical activation was characterized by specific surface area (S_{BET}), distribution of pore size (DFT), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Infrared spectroscopy with Fourier transform (FT-IR). The adsorption of orange dye (OG) and methylene blue (MB) proved that data from isothermal adsorption were better adjusted to the Sips model. The maximum quantities, 86 mg g^{-1} and 124 mg g^{-1} , were obtained respectively for the adsorption of the dyes Orange G (OG) and Methylene Blue (MB). The results allow to conclude that the chemical activation of corncobs was responsible for the production of material, which is adequate to be applied as an adsorbent, enabling reuse of this agroindustrial residue.

Keywords: Activated carbon; chemical activation; corncobs; adsorption; orange G; methylene blue.

Resumo

Foi estudada a produção, caracterização e aplicação do carvão ativado obtido a partir de sabugo de milho como adsorvente. Enquanto o material "in natura" foi submetido à análise térmica (TG-DTA), o carvão obtido da ativação química foi caracterizado pelas análises de área superficial específica (S_{BET}), distribuição de tamanho de poros (DFT), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR). A adsorção dos corantes alaranjado G (AG) e azul de metileno (AM) revelou que os dados provenientes da isoterma de adsorção foram melhor ajustados ao modelo de Sips. As quantidades máximas de 86 mg g^{-1} e de 124 mg g^{-1} foram obtidas respectivamente, para a adsorção dos corantes Alaranjado G (AG) e Azul de metileno (AM). Os resultados permitem inferir que a ativação química do sabugo de milho foi responsável por produzir um material com características adequadas para ser aplicado como adsorvente, possibilitando o reaproveitamento de um resíduo agroindustrial.

Palavras-chave: Carvão ativado; ativação química; sabugo de milho; adsorção; alaranjado G; azul de metileno.

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

✉ priscila.ferreirasa@yahoo.com.br

DOI: [10.5935/1984-6835.20150066](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20150066)

Produção, Caracterização e Aplicação do Carvão Ativado Obtido a partir do Sabugo de Milho: A Busca pelo Reaproveitamento de um Resíduo Agroindustrial

Priscila F. de Sales,^{*} Alexandre C. Bertoli,^b Felipe M. Pinto,^c Zuy Maria Magriotis^a

^a Universidade Federal de Lavras, Departamento de Química, CEP 37200-000, Lavras-MG, Brasil.

^b Universidade Federal de Alfenas, Instituto de Química, CEP 37130-000, Alfenas-MG, Brasil.

^c Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, CP 6154, CEP 13083-970, Campinas-SP, Brasil.

* priscila.ferreirasa@yahoo.com.br

Recebido em 24 de julho de 2014. Aceito para publicação em 21 de janeiro de 2015

1. Introdução

2. Materiais e métodos

2.1. Produção do carvão ativado

2.2. Caracterização

2.3. Aplicação do carvão ativado na adsorção dos corantes AG e AM

3. Resultados e discussão

3.1. Caracterização do carvão ativado

3.2. Isoterma de adsorção

3.3. Comparação com outros adsorventes

4. Conclusões

1. Introdução

Os corantes podem ser definidos como compostos sintéticos aromáticos, incorporados com vários grupos funcionais, aplicáveis nas indústrias dos mais diversificados setores, as quais incluem as de couro, têxteis, de tingimento, papel, impressão, farmacêutica e de cosméticos.¹

Com a produção mundial em alta e o uso extensivo de tintas coloridas, a descarga de tais substâncias nos corpos d'água podem contaminá-los, tornando-os impróprios para a vida aquática. Além disso, os corantes impedem a passagem da luz solar na água, diminuindo a possibilidade de plantas aquáticas realizarem a fotossíntese.¹⁻³

Desse modo, torna-se necessário remover esses componentes antes de serem lançados nos corpos hídricos. Diante de uma vasta

quantidade de métodos que atuam na remoção de corantes em efluentes, a adsorção é apontada por ser economicamente viável e de fácil operação.^{1,4}

Os carvões ativados, definidos como uma forma de carbono puro obtidos pelos processos de ativação física ou química são considerados materiais de extrema relevância nesse tipo de tratamento de efluentes. Tal aplicação se encontra associada ao fato de os mesmos serem detentores de grande porosidade, área superficial relativamente alta e grupos superficiais funcionais com uma grande afinidade para muitos adsorvatos. Ainda é ressaltado que os mesmos se mostram capazes de adsorver moléculas de diferentes tamanhos, sem modificar a composição química das substâncias com as quais entra em contato.⁵

Diante de uma vasta quantidade de precursores de origem vegetal, animal e mineral que podem ser usados no processo de produção de carvão ativado, são destacados os subprodutos agroindustriais, oriundos das atividades desenvolvidas pelo homem, dentre as quais se destaca a atividade do cultivo de milho.⁶

O milho (*Zea mays*), cujo nome de origem caribenha significa “sustento da vida”, é um conhecido cereal cultivado em grande parte do mundo. Seus primeiros registros de cultivo datam de 7.300 anos, onde foram encontrados em pequenas ilhas próximas ao litoral do México. Por possuir qualidades nutricionais, é extensivamente empregado como alimento humano ou ração mineral, contando com um consumo estimado de 5334 toneladas em 2013.⁷

Em contrapartida ao desenvolvimento produtivo, verifica-se uma eminente geração de resíduos, como os sabugos, os quais correspondem 13% do peso bruto da espiga. Estimativas apontam que para uma produção mundial de 966 milhões de toneladas, foram gerados aproximadamente 13,3 milhões de toneladas no mundo, 4,8 milhões nos EUA, 350 mil na EU-27 e cerca de 960 mil toneladas no Brasil, somente no ano de

2013.⁷

Desse modo, alternativas devem ser buscadas com a finalidade de permitir uma destinação adequada a esse tipo de resíduo agroindustrial, onde é focada sua utilização como adsorvente rentável de baixo custo empregado em processos de descontaminação ambiental. Além disso, pode-se avaliar a utilização desse resíduo para a produção de carvão ativado, uma vez que o sabugo de milho é considerado fonte de lignocelulose.⁸

Nesse contexto, busca-se através do presente estudo produzir, caracterizar e aplicar como adsorvente dos corantes alaranjado G e azul de metileno, o carvão ativado quimicamente obtido de sabugo de milho.

2. Materiais e métodos

2.1. Produção do carvão ativado

O sabugo de milho foi obtido de uma empresa localizada no município de Bom Sucesso, Minas Gerais, Brasil. O material foi então triturado e peneirado em fração inferior a 35 Mesh. Para o processo de ativação química, o material “*in natura*” foi impregnado com cloreto de zinco ($ZnCl_2$) na razão de 1:1 e a mistura foi então aquecida a 80 °C, por 90 minutos e seca em estufa por 2 horas a 105 °C. A etapa de impregnação foi então seguida da carbonização sob fluxo de N_2 a uma taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} , em que permaneceu a 500 °C por 3 horas.

2.2. Caracterização

A fim de se verificar a estabilidade térmica do material “*in natura*”, foi realizada uma análise termogravimétrica em um analisador térmico SHIMADZU DTG-60AH. Foram utilizados aproximadamente 6 mg da amostra, sendo esta aquecida a uma razão de

10 °C min⁻¹ de 30 °C a 900 °C, sob fluxo de N₂ e sob fluxo de ar sintético na faixa de temperatura compreendida entre 900 °C e 1100 °C. As morfologias superficiais dos materiais foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), em um aparelho LEO EVO 40XVP, empregando tensão de 25 kV. As amostras foram montadas sobre uma plataforma de alumínio, usando fita de carbono dupla face, sendo, em seguida, cobertas com uma fina camada de ouro em evaporador (Balzers SCD 050). A área superficial e a distribuição de tamanho dos poros dos materiais foram obtidas através das isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K, em um equipamento AUTOSORB-1, Quantachrome. As amostras foram inicialmente tratadas a 250 °C, sob fluxo de nitrogênio, por doze horas. A área superficial específica foi calculada pelo

método BET e a distribuição de tamanho de poros pelo método DFT. Os grupos funcionais foram analisados por Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), utilizando o equipamento Digilab Excalibur- FTS 3000, com faixa espectral de 4000-400 cm⁻¹, 32 scans e resolução de 4 cm⁻¹.

2.3. Aplicação do carvão ativado na adsorção dos corantes AG e AM

Os testes de adsorção foram realizados utilizando-se como adsorvatos os corantes: Alaranjado G (AG) e Azul de metileno (AM), cujas propriedades e características se encontram sumarizadas na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades e características dos corantes AG e AM

Nome genérico	C.I.	Fórmula molecular	Massa molar (g mol ⁻¹)
Alaranjado G	16230	C ₁₆ H ₁₀ N ₂ O ₇ S ₂ Na ₂	452,38
Azul de metileno	52015	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S	319,85

Para os experimentos de isoterma de adsorção, alíquotas de 10 mL de soluções dos corantes OG e MB com concentrações iniciais na faixa de 10 a 1000 mg L⁻¹ foram colocadas em contato com 10 mg do carvão ativado. Os sistemas foram agitados a 150 rpm em uma mesa agitadora por 24 horas. As amostras retiradas no tempo determinado foram centrifugadas a 3000 rpm (1540xg) e as concentrações remanescentes foram analisadas por espectroscopia na região do UV-vis nos comprimentos de onda correspondentes a 475 nm e 665 nm para os respectivos corantes, AG e AM. A quantidade dos corantes adsorvidos por massa de carvão ativado no equilíbrio foi determinada a partir da seguinte equação:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (1)$$

onde q_e (mg g⁻¹) é a quantidade dos corantes adsorvidos por massa de carvão ativado no equilíbrio, C_o e C_e correspondem a concentração inicial e a concentração no equilíbrio respectivamente (mg L⁻¹), V é o volume de solução (L) e m é a massa de adsorvente (g).

3. Resultados e discussão

3.1. Caracterização do carvão ativado

Com a finalidade de definir a estabilidade térmica do material “*in natura*” foi realizada uma análise térmica do sabugo de milho, cujo resultado obtido é mostrado na Figura 1.

Conforme pode ser observado na Figura 1, o material apresenta três regiões de perda de

massa. A primeira, que ocorre a temperaturas inferiores a 100 oC, é relacionada à perda de umidade. A segunda, próxima de 300 oC é atribuída à degradação térmica de celulose e hemicelulose, a qual se encontra associada à decomposição da matéria orgânica com geração de material carbonizado.⁹ Já a terceira região próxima de 470 oC se encontra associada à degradação da lignina, a qual se mostra muito mais estável do que os polímeros de celulose e hemicelulose.¹⁰

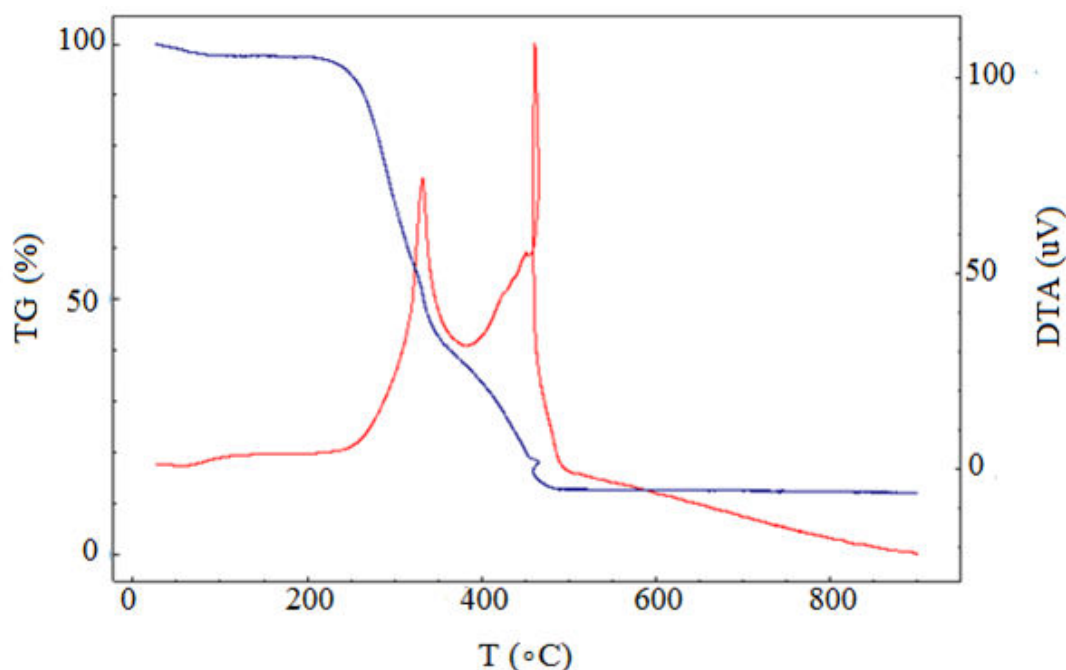


Figura 1. Curvas termogravimétricas direta (TG, -) e diferencial (DTA, -) para o sabugo de milho

O segundo pico de DTA, próximo a 500 °C, indica a existência de um processo fortemente exotérmico.¹⁰ Vale ainda reportar que a partir de 500 °C, houve uma perda de massa de aproximadamente 90%, o que permite inferir que o teor de cinzas foi relativamente pequeno, o que se mostra

favorável e desejável à produção de carvão ativado.

A influência da ativação química na morfologia do material de partida foi obtida a partir de uma análise conduzida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os resultados são mostrados na Figura 2.

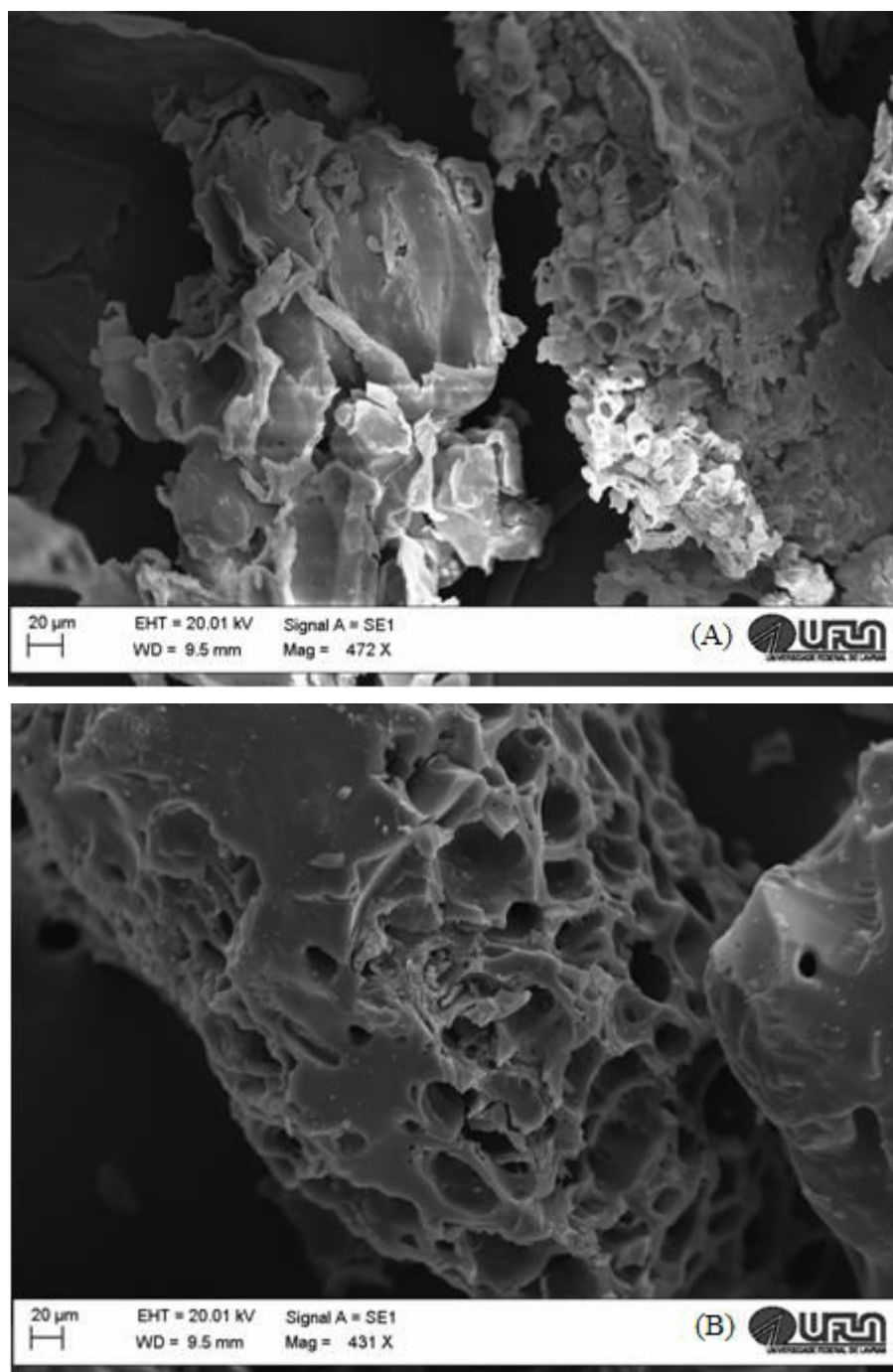


Figura 2. Microscopia eletrônica de varredura para o sabugo de milho (A) e para o carvão ativado derivado do sabugo de milho (B)

Conforme pode ser verificado na análise da Figura 2, a morfologia dos materiais “*in natura*” e ativado quimicamente foram bastante distintas, em que é possível inferir que a ativação química foi capaz de favorecer a formação de poros no material de origem. De acordo com relatos encontrados em

literatura, o agente químico empregado, $ZnCl_2$, é considerado desidratante, o que influencia na decomposição pirolítica e assim inibe a formação de piche na entrada dos poros. Desse modo, é produzido um material de estrutura porosa mais adequada.¹¹

A análise do volume de poros é de fundamental importância para classificar os carvões quanto ao tamanho dos poros. Os

resultados obtidos para o carvão ativado quimicamente são mostrados na Figura 3.

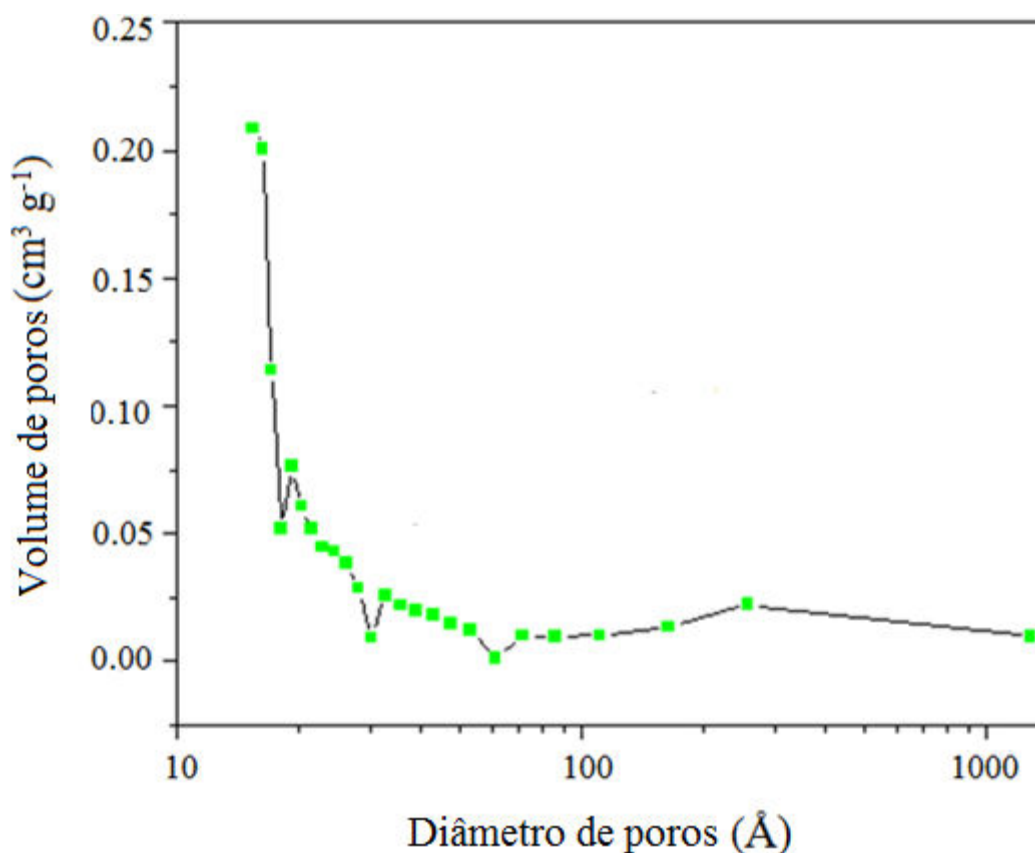


Figura 3. Distribuição do tamanho de poros do carvão ativado derivado de sabugo de milho

Conforme analisado na Figura 3, o carvão ativado quimicamente apresenta acentuada microporosidade, uma vez que podem ser identificados picos com diâmetro de poros inferior a 20 Å. Entretanto, pode ainda ser observada uma distribuição de poros na região compreendida entre 20 Å e 100 Å,

conferindo ao material uma pequena mesoporosidade.

A fim de verificar a área superficial do carvão ativado, foram realizadas análises por adsorção/dessorção de N₂ a 77 K. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 4.

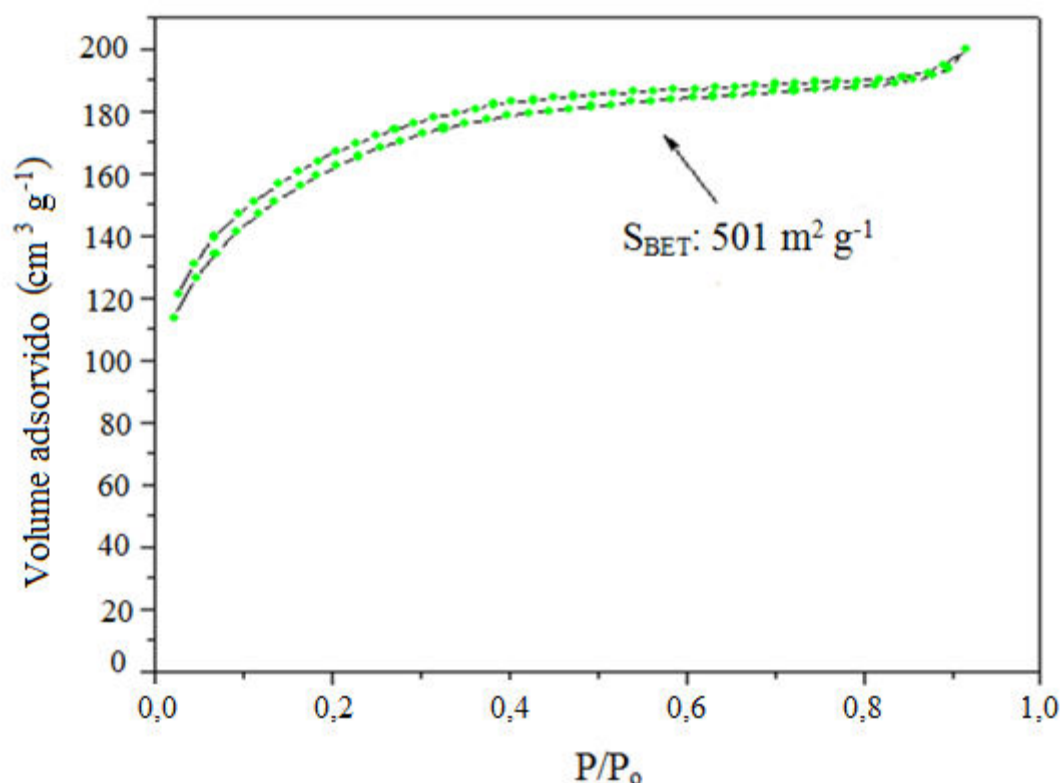


Figura 4. Isotherma de adsorção/dessorção de N₂ (-196 °C)

Os volumes de N₂ adsorvidos no carvão ativado são próximos quando a pressão P/P_0 aproxima a zero. O volume adsorvido pelo carvão aumenta rapidamente e então tende a estabilizar. Verifica-se ainda pela adsorção/dessorção de N₂ a 77 K que a ativação química foi capaz de produzir um carvão com elevada área superficial específica, correspondente a $501 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. De acordo com abordagens encontradas na literatura, a ativação química é definida como um processo capaz de produzir carvão com elevadas áreas superficiais. Pode-se ainda

inferir que a isoterma obtida é classificada de acordo com a IUPAC como tipo II, característica de sólidos não-porosos, macroporosos, ou ainda, de forma limitada, caracterizar materiais microporosos.¹¹ Em consonância com os resultados apresentados na Figura 4, o carvão ativado obtido a partir de sabugo de milho pode ser classificado como sólido microporoso. .

Os resultados para a análise na região do Infravermelho com Transformada de Fourier são apresentados na Figura 5.

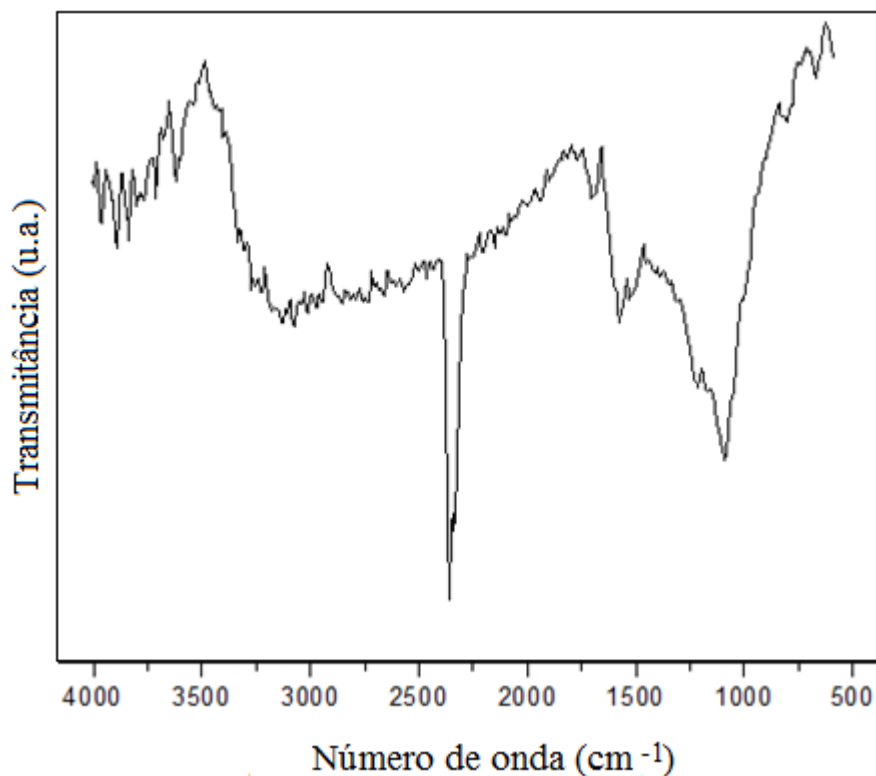


Figura 5. Espectro na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) para o carvão ativado de sabugo de milho

A análise do espectro na região do infravermelho para o carvão ativado (Figura 5) sugere que o sabugo de milho passou por uma completa carbonização, uma vez que não puderam ser identificadas bandas próximas de 2900 cm⁻¹, características do estiramento C-H. A presença de bandas em aproximadamente 1600 cm⁻¹ pode ser atribuída ao estiramento da ligação C = C constituinte das moléculas de benzenos aromáticos ou anéis em lignina, típicos de material carbonáceo. Os picos próximos de 1100 cm⁻¹ podem ser atribuídos ao

estiramento da ligação C-O correspondentes a vibrações de grupos fenólicos. Um pico de menor intensidade próximo a 600 cm⁻¹ comprova a presença de éter e lactona.^{12,13}

3.2. Isoterma de adsorção

Os resultados obtidos para a adsorção dos corantes AG e AM no carvão ativado quimicamente são mostradas na Figura 6 e Figura 7, respectivamente.

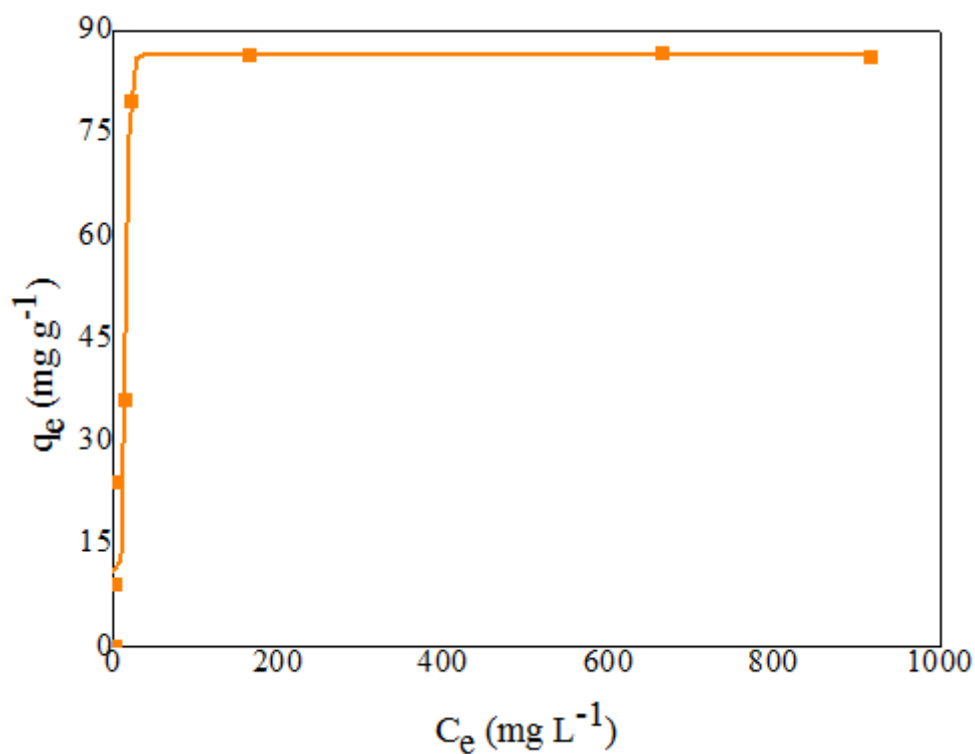


Figura 6. Isoterma de adsorção do corante AG em carvão ativado de sabugo de milho

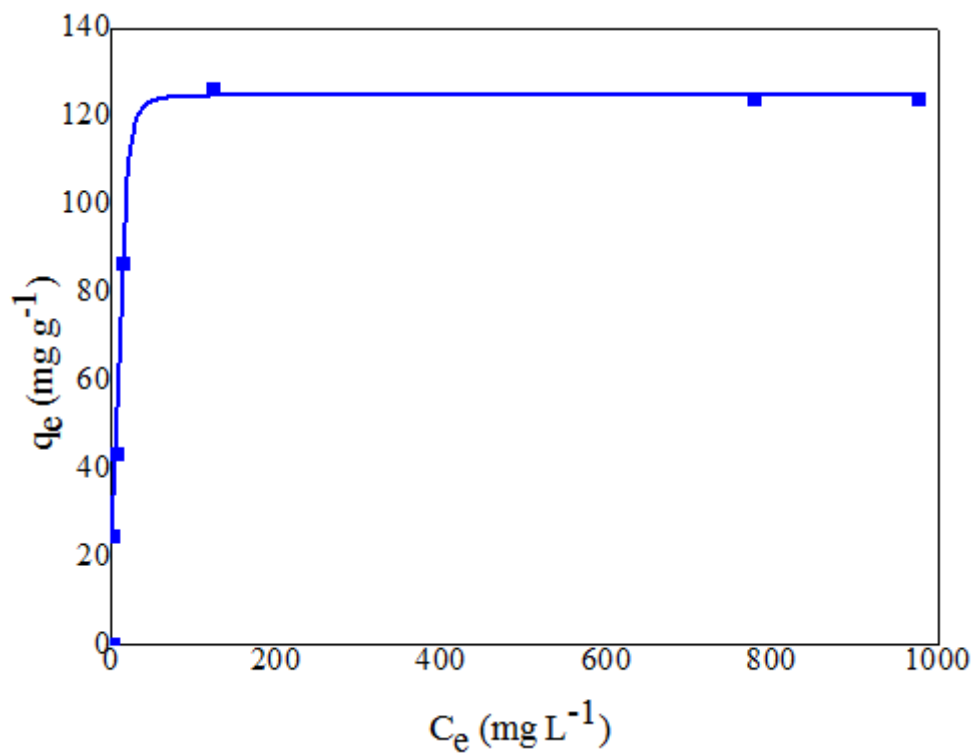


Figura 7. Isoterma de adsorção do corante AM em carvão ativado de sabugo de milho

As isotermas de adsorção dos corantes foram avaliadas de acordo com os modelos de Langmuir,¹⁴ Freundlich,¹⁵ Sips¹⁶ e Dubinin-Radushkevich,¹⁷ as quais são representadas, respectivamente, pelas equações não-lineares 2, 3 e 4:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (3)$$

$$q_e = \frac{q_m K_s C_e^{1/m}}{1 + K_s C_e^{1/m}} \quad (4)$$

$$Q_e = Q_m e^{-b_{DR} \varepsilon^2} \quad (5)$$

onde q_e é a quantidade dos corantes adsorvidos (mg g^{-1}) no equilíbrio, q_m é a capacidade máxima adsorvida na

monocamada (mg g^{-1}), K_L é a constante de Langmuir (L mg^{-1}), C_e é a concentração dos corantes no equilíbrio (mg L^{-1}), K_F ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$) é a constante de Freundlich relacionada com a capacidade relativa de adsorção (mg g^{-1}), n_F é a constante relacionada com a intensidade de adsorção, K_s é a constante de adsorção do modelo de Sips (L mg^{-1})^{1/m}; $1/m$ é o expoente de Sips (adimensional); b_{DR} é a constante correspondente à energia de adsorção ($\text{mol}^2 \text{kJ}^2$) e ε é o potencial Polanyi, calculado através da equação que se segue:

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e) \quad (6)$$

onde C_e é concentração dos corantes no equilíbrio (mg L^{-1}), R é a constante universal dos gases ($8,3145 \text{ kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) and T é a temperatura (K).

O ajuste dos dados aos modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e Sips é mostrado na Tabela 2.

Tabela 2. Ajuste dos dados experimentais aos modelos de isoterma

Isoterma	Adsorvato	
	AG	AM
q_m (mg g^{-1}) Langmuir	86	124
q_m (mg g^{-1}) K_L (L mg^{-1}) R	88,2020 0,1327 0,9543	128,8260 0,1135 0,9735
Erro padrão	12,1300	13,2326
Freundlich		
n_F K_F ($\text{mg}^{1-(1/n)} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$) R	5,9448 30,4362 0,9093	6,9517 49,7413 0,9495
Erro padrão	16,8887	18,1462
Sips		
q_m (mg g^{-1}) K_s (L mg^{-1}) ^{1/m} n R	86,4733 0,0694 0,1356 0,9658	124,9977 0,1126 0,4662 0,9811
Erro padrão	11,5321	12,5299
Dubinin-Radushkevich		

q_m (mg g ⁻¹)	88,5442	124,2036
b (mol ² kJ ²)	2,164x10 ⁻⁵	9,176x10 ⁻⁶
E_{ads} (kJ mol ⁻¹)	152,00	233,43
R	0,9482	0,9801
Erro padrão	12,8929	11,4728

Os resultados revelaram que a adsorção dos corantes AG e AM foi ajustada de maneira mais adequada ao modelo de Sips. Tal ajuste permite inferir que a adsorção acontece em monocamada em uma superfície com distribuição energética heterogênea dos sítios ativos.¹⁰ Os resultados obtidos são condizentes com a análise obtida por MEV, já que tal análise mostra que o carvão ativado obtido é um sólido heterogêneo.

A isoterma de Dubinin-Radushkevich's providencia o valor da constante b_{DR} , uma energia relacionada com a energia livre de adsorção E_{ads} (kJ mol⁻¹) e que permite associar como o adsorvato é transferido para a superfície de um sólido de uma distância infinita na solução. Esta energia pode ser calculada usando a equação 7:

$$E_{ads} = \frac{1}{(2b_{DR})^{1/2}} \quad (7)$$

O valor de E_{ads} pode fornecer informações sobre o mecanismo de adsorção. A adsorção

é predita como física se a energia calculada estiver na faixa compreendida entre 1e 8 kJ mol⁻¹. Caso o valor calculado seja superior a 8 kJ mol⁻¹, o processo é caracterizado como quimissorção.¹⁸ Os valores de E_{ads} calculados para os respectivos corantes AG e AM foram de 152,00 and 233,43 kJ mol⁻¹, indicando que a adsorção dos corantes estudados envolveu a quimissorção.

3.3. Comparação com outros adsorventes

A Tabela 3 lista uma comparação da capacidade máxima de adsorção da amostra de carvão ativado obtida no presente estudo com outros adsorventes utilizados para a remoção dos corantes em estudo.

Os resultados apresentados na Tabela 3 permitem inferir que o carvão ativado apresentou elevada capacidade de adsorção de ambos corantes estudados, o que o torna promissor e relativamente adequado para o processo de tratamento de efluentes que contenham corantes.

Tabela 3. Capacidade máxima de adsorção dos corantes AG e AM em outros adsorventes

Adsorvente	Corante	Capacidade de adsorção (mg g ⁻¹)	Referência
Carvão ativado de bambu	AM	454,20	[19]
Carvão ativado de semente de pêsego	AM	412,00	[20]
Carvão ativado de casca de arroz	AM	343,50	[21]
Carvão ativado de casca de coco	AM	277,90	[21]
Carvão ativado em pó de bambu	AM	143,20	[21]
Carvão ativado de sabugo de milho	AM	124,00	Presente estudo
Carvão ativado preparado de uma renovável <i>Euphorbia rigida</i>	AM	109,98	[22]

Carvão ativado de resíduo de damasco	AM	102,00	[23]
Planta <i>Salsola vermiculata</i> pirolisada	AM	53,00	[24]
Sementes ativadas de <i>Rosa canina</i> (500 °C)	AM	47,20	[25]
Carvão ativado de madeira	AM	1,21	[26]
Carvão ativado de sabugo de milho	AM	0,84	[6]
Hidróxido duplo em camadas calcinado com hidrotalcita com estrutura contendo Mg (II) and Fe (III)	AG	378,80	[27]
Carvão ativado de sabugo de milho	AG	86,00	Presente estudo
Hidróxido duplo em camadas calcinado com hidrotalcita com estrutura contendo Mg (II) and Fe (III)	AG	76,40	[27]
<i>Pyracantha coccínea</i> modificada	AG	57,90	[28]
Carvão ativado de resíduos de fertilizantes	AG	18,80	[29]
Carvão ativado de <i>Thespesia populnea</i> pods	AG	9,13	[30]

4. Conclusões

A partir dos resultados obtidos pode-se verificar que a ativação química se mostrou responsável em produzir um material com características adequadas, uma vez que foi possível observar que a mesma atuou na criação de poros no material de partida e produção de um material de elevada área superficial. Os resultados obtidos da adsorção dos corantes AG e AM revelaram que o carvão ativado obtido quimicamente do sabugo de milho foi bastante promissor, visto que a capacidade máxima de remoção para os corantes estudados foi comparativamente superior a uma grande quantidade de adsorventes reportados na literatura. Tais resultados permitem concluir que a adsorção no material em estudo se mostrou como um processo bastante promissor na minimização dos impactos ambientais e no reaproveitamento de um resíduo agroindustrial, o que define o processo como ambientalmente sustentável e economicamente viável.

Agradecimentos

A CAPES e à FAPEMIG pelo apoio financeiro. Ao CAPQ, onde foram conduzidos os experimentos e caracterizado o carvão ativado. Ao LGRQ, onde foi realizada a etapa de impregnação. Ao Departamento de Fitopatologia pela análise de Microscopia Eletrônica de Varredura.

Referências Bibliográficas

- ¹ De Sales, P. F.; Magriotis, Z. M.; Rossi, M. A. L. S.; Resende, R. F.; Nunes, C. A. Optimization by Response Surface Methodology of the adsorption of Coomassie Blue dye on natural and acid-treated clays. *Journal of Environmental Management* **2013**, *130*, 417. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ² Wang, S.; Ng, C. W.; Wang, W.; Li, Q.; Hao, Z. Synergistic and competitive adsorption of organic dyes on multiwalled carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal* **2012**, *197*, 34. [[CrossRef](#)]
- ³ Han, R.; Wang, Y.; Zhao, X.; Wang, Y.; Xie, F.; Cheng, J.; Tang, M. Adsorption of methylene blue by phoenix tree leaf powder in a fixed-bed column: experiments and prediction of breakthrough curves. *Desalination* **2009**, *245*,

284. [CrossRef]
- ⁴ Magriotis, Z. M.; Leal, P. V. B.; de Sales, P. F.; Papini, R. M.; Viana, P. R. M.; Arroyo, P. A. A comparative study for the removal of mining wastewater by kaolinite, activated carbon and beta zeolite. *Applied Clay Science* **2014**, *91–92*, 55. [CrossRef]
- ⁵ Avelar, F. F.; Bianchi, M. L.; Gonçalves, M.; da Mota, E. G. The use of piassava fibers (*Attalea funifera*) in the preparation of activated carbon. *Bioresource Technology* **2010**, *101*, 4639. [CrossRef] [PubMed]
- ⁶ Tseng, R.-L.; Tseng, S.-K.; Wu, F.-C. Preparation of high surface area carbons from Corn cob using KOH etching plus CO₂ gasification for the adsorption of dyes and phenols from water. *Colloids Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2006**, *279*, 69. [CrossRef]
- ⁷ United States Department of Agriculture. World Agricultural Supply and Demand Estimates (WASDE) report. Disponível em: <<http://www.usda.gov>>. Acesso em: 01 abril 2014.
- ⁸ Campbell, M. M.; Sederoff, R. R. Variation in lignin content and composition. *Plant Physiology* **1996**, *110*, 3. [PubMed]
- ⁹ Dos Santos, M. L.; de Lima, O. J.; Nassar, E. J.; Ciuffi, K. J.; Calefi, P. S. Estudo das condições de estocagem do bagaço de cana-de-açúcar por análise térmica. *Química Nova* **2011**, *34*, 507. [CrossRef]
- ¹⁰ Vieira, S. S.; Magriotis, Z. M.; Santos, N. A. V.; Cardoso, M. G.; Saczk, A. A. Macauba palm (*Acronomia aculeate*) cake from biodiesel processing: An efficient and low cost substrate for the adsorption of dyes. *Chemical Engineering Journal* **2012**, *183*, 152. [CrossRef]
- ¹¹ Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.; *Adsorption by powders and porous solids principles, methodology and applications*, Academic: London, 1999.
- ¹² Garg, U.; Kaur, M. P.; Jawa, G. K.; Sud, D.; Garg, V. K. Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by adsorption on agricultural waste biomass. *Journal of Hazardous Materials* **2008**, *154*, 1149. [CrossRef] [PubMed]
- ¹³ Lima, E. C.; Royer, B.; Vagheti, J. C. P.; Simon, N. M.; da Cunha, B. M.; Pavan, F. A.; Benvenuti, E. V.; Cataluña-Veses, R.; Airoidi, C. Application of Brazilian pine- fruit shell as biosorbent to removal of reactive red 194 textile dye from aqueous solution: kinetics and equilibrium study. *Journal of Hazardous Materials* **2008**, *155*, 536. [CrossRef] [PubMed]
- ¹⁴ Langmuir, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of American Chemical Society* **1918**, *40*, 1361. [CrossRef]
- ¹⁵ Freundlich, H. M. F. Over the adsorption in solution. *The Journal of Physical Chemistry* **1906**, *57*, 385.
- ¹⁶ Sips, R. On the structure of a catalyst surface. *Journal of Chemical Physics* **1948**, *16*, 490. [CrossRef]
- ¹⁷ Li, Y.; Helmreich, B.; Horn, H. Biosorption of Cu(II) Ions from Aqueous Solution by Red Alga (*Palmaria Palmata*) and Beer Draff. *Materials Sciences and Applications* **2011**, *2*, 70. [CrossRef]
- ¹⁸ Chen, A.-H.; Yang, C.-Y.; Chen, C.-Y.; Chen, C.-Y.; Chen, C.-W. The chemically crosslinked metal-complexed chitosans for comparative adsorptions of Cu(II), Zn(II), Ni(II) and Pb(II) ions in aqueous medium. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *163*, 1068. [CrossRef] [PubMed]
- ¹⁹ Hameed, B. H.; Din, A. T. M.; Ahmad, A. L. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: kinetics and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials* **2007**, *141*, 819. [CrossRef] [PubMed]
- ²⁰ Attia, A. A.; Girgis, B. S.; Fathy, N. A. Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by H₃PO₄ activation: batch and column studies. *Dyes and Pigments* **2008**, *76*, 282. [CrossRef]
- ²¹ Kannan, N.; Sundaram, M. M. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study. *Dyes and Pigments* **2001**, *51*, 25. [CrossRef]
- ²² Gercel, O.; Ozcan, A.; Ozcan, A. S.; Gercel, H. F. Preparation of activated carbon from a renewable bio-plant of *Euphorbia rigida* by H₂SO₄ activation and its adsorption behavior

in aqueous solutions. *Applied Surface Science* **2007**, *253*, 4843. [[CrossRef](#)]

²³ Basar, C. A. Applicability of the various adsorption models of three dyes adsorption onto activated carbon prepared waste apricot. *Journal of Hazardous Materials* **2006**, *135*, 232. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

²⁴ Bestani, B.; Benderdouche, N.; Benstaali, B.; Belhakem, M.; Addou, A. Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant. *Bioresource Technology* **2008**, *99*, 8441. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

²⁵ Gurses, A.; Dogar, C.; Karaca, S.; Acikyildiz, M.; Bayrak, R. Production of granular activated carbon from waste *Rosa canina* sp. seeds and its adsorption characteristics for dye. *Journal of Hazardous Materials* **2006**, *131*, 254. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

²⁶ Wu, F.-C.; Tseng, R.-L. High adsorption capacity NaOH-activated carbon for dye removal from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* **2008**, *152*, 1256. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

²⁷ Abdelkader, N. B.-H.; Bentoaumi, A.; Derriche, Z.; Bettahar, N.; de Ménorval, L.-C.

Synthesis and characterization of Mg-Fe layer double hydroxides and its application on adsorption of Orange G from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal* **2011**, *169*, 231. [[CrossRef](#)]

²⁸ Ari, A. G.; Celik, S. Biosorption potential of Orange G dye by modified *Pyracantha coccinea*: Batch and dynamic flow system applications. *Chemical Engineering Journal* **2013**, *226*, 263. [[CrossRef](#)]

²⁹ Mall, I. D.; Srivastava, V. C.; Kumar, G. V. A.; Mishra, I. M. Characterization and utilization of mesoporous fertilizer plant waste carbon for adsorptive removal of dyes from aqueous solution. *Colloid and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects* **2006**, *278*, 175. [[CrossRef](#)]

³⁰ Arulkumar, M.; Sathishkumar, P.; Palvannan, T. Optimization of Orange G dye adsorption by activated carbon of *Thespesia populnea* pods using response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials* **2011**, *186*, 827. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]