

## Artigo

## Produção de Carvões Ativados Contendo Fósforo a Partir da Palha de Café e Aplicação em Processos de Adsorção

Piccoli, V.; Gonçalves, G. R.; Cipriano, D. F.; Freitas, J. C. C.; Schettino Jr., M. A.\*

Rev. Virtual Quím., 2020, 12 (1), 75-88. Data de publicação na Web: 4 de fevereiro de 2020

<http://rvq.s bq.org.br>

### Production of Phosphorus-Containing Activated Carbons From Coffee Husk and Application in Adsorption Processes

**Abstract:** The present research investigates the production of activated carbons from natural resources using methods of chemical activation and the use of these activated carbons for the adsorption of organic molecules in aqueous media. The lignocellulosic precursor used for the activated carbon preparation was coffee husk, which is an agricultural waste generated during coffee production in many regions of Brazil. The activation was achieved by the reaction between phosphoric acid ( $H_3PO_4$ ) and the raw coffee husk. The materials were characterized by thermogravimetry, textural analysis, infrared spectroscopy, solid-state nuclear magnetic resonance and X-ray diffraction. From the analysis of the produced activated carbons, it was found that the  $H_3PO_4$  : coffee husk weight ratio of 3:1 results in a phosphorus-containing material with a well-developed porosity; larger amounts of  $H_3PO_4$  resulted in negligible increase in the specific surface area. The sample prepared with the 3:1 weight ratio was applied in liquid phase adsorption experiments, with studies of the kinetics of methylene blue adsorption and the application of Langmuir and Freundlich theoretical models to the equilibrium adsorption isotherms.

**Keywords:** Activated carbon; chemical activation; adsorption.

### Resumo

O presente trabalho envolve a preparação de carvões ativados a partir de precursores naturais utilizando métodos de ativação química e estudos sobre a aplicação desses carvões ativados em processos de adsorção em fase líquida. Como precursor, foi utilizada a palha de café, material de origem vegetal com características de rejeito agrícola produzido em grandes quantidades em várias partes do Brasil. A ativação foi conduzida por reação do precursor cru com ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ). Os materiais foram caracterizados por termogravimetria, análise textural, espectroscopia no infravermelho, espectroscopia por ressonância magnética nuclear no estado sólido e difração de raios X. A partir dos vários carvões produzidos em diferentes condições, foi encontrado que a proporção em massa de ácido fosfórico:palha de café de 3:1 na ativação resultou em carvões ativados contendo fósforo e apresentando elevada porosidade; maiores teores de ácido não levaram a alterações significativas na área superficial específica. A amostra produzida com a razão 3:1 foi a seguir utilizada em ensaios de adsorção em fase líquida, sendo investigada a cinética de adsorção do corante azul de metileno, assim como a aplicação das isotermas de Langmuir e Freundlich para descrição das isotermas de adsorção em equilíbrio.

**Palavras-chave:** Carvão ativado; ativação química; adsorção.

\*Universidade Federal do Espírito Santo, Departamento de Física, Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos, Campus Goiabeiras, Avenida Fernando Ferrari, 514, CEP: 29075-910, Vitória-ES, Brasil.

 [miguel.ufes@gmail.com](mailto:miguel.ufes@gmail.com)  
DOI: [10.21577/1984-6835.20200008](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20200008)

## **Produção de carvões ativados contendo fósforo a partir da palha de café e aplicação em processos de adsorção**

**Vinícius Piccoli, Gustavo dos Reis Gonçalves, Daniel F. Cipriano, Jair C. C. Freitas, Miguel A. Schettino Jr.\***

Universidade Federal do Espírito Santo, Departamento de Física, Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos, Campus Goiabeiras, Avenida Fernando Ferrari, 514, CEP: 29075-910, Vitória-ES, Brasil.

\*[miguel.ufes@gmail.com](mailto:miguel.ufes@gmail.com)

*Recebido em 29 de outubro de 2018. Aceito para publicação em 11 de janeiro de 2020*

### **1. Introdução**

### **2. Parte Experimental**

#### **2.1. Preparação do carvão ativado**

#### **2.2. Caracterização**

#### **2.3. Ensaio de adsorção em fase líquida**

### **3. Resultados e Discussão**

#### **3.1. Área superficial específica, umidade e teor de cinzas**

#### **3.2. Difração de raios X**

#### **3.3. Espectroscopia absorção na região do infravermelho**

#### **3.4. Ensaio de adsorção**

#### **3.5. Estudo da cinética de adsorção**

#### **3.6. Isotermas de adsorção**

### **4. Conclusão**

## **1. Introdução**

Atualmente a temática que diz respeito aos cuidados com o meio ambiente tem sido sempre pauta de grande importância para a sociedade como um todo; o avanço no uso de novas tecnologias de produção tem permitido melhoras significativas em vários aspectos da qualidade de vida, porém tal desenvolvimento vem acompanhado de uma série de consequências que, muitas vezes, provocam impactos negativos irreversíveis ou de difícil recuperação para o meio ambiente.<sup>1,2</sup>

O crescimento da população e a sua concentração em áreas urbanas exigem cada vez mais do campo para que a produção agrícola aumente; com isso a utilização de ativos que melhoram a produção das culturas torna-se frequente e os impactos, principalmente nos rios, lagos e nascentes aumenta, comprometendo a qualidade da água potável.

A água pode ter sua qualidade comprometida pelas mais diversas e variadas atividades desenvolvidas pelo homem, sejam elas domésticas, comerciais ou industriais. Essas atividades geram poluentes característicos que têm uma determinada implicação na qualidade

do corpo receptor. A presença de uma pequena quantidade de matéria orgânica e/ou inorgânica causa instabilidade em possíveis processos biológicos e químicos na água. Portanto, torna-se indispensável um tratamento de água para o consumo humano; nesse cenário, o carvão ativado é considerado atualmente um material de elevada importância no tratamento de água, sendo útil para a remoção de compostos orgânicos e de metais pesados.<sup>2</sup>

Os processos termoquímicos como a pirólise ou gaseificação têm sido largamente aplicados à biomassa, devido ao ganho energético. Em função do aquecimento que ocorre, materiais voláteis são eliminados a partir do material de biomassa, levando à produção de um carvão com características físicas e químicas bem distintas do seu precursor vegetal. Uma das principais alterações causadas por tratamentos térmicos diz respeito ao desenvolvimento de porosidade que acompanha os processos de carbonização.<sup>3</sup> Essas mudanças nas características texturais fazem com que o material se torne mais reativo e também faz com que o carvão possa ter um uso alternativo como adsorvente. Os carvões produzidos mediante processos termoquímicos especialmente destinados a aumentar a porosidade são genericamente conhecidos como carvões ativados (CAs). Os CAs são materiais estruturalmente desordenados, apresentam grande área superficial específica (ASE) e elevado volume de poros (normalmente nas faixas de micro e mesoporos), podendo ser obtidos a partir de diversos tipos de precursores vegetais de natureza lignocelulósica, incluindo cascas, caroços, folhas, palha, etc.<sup>3,4</sup>

Os processos de ativação para obtenção dos CAs ocorrem por duas vias distintas, a saber: ativação química e ativação física. Na ativação física, o produto carbonizado desenvolve estrutura porosa e aumenta sua área superficial por meio de tratamentos térmicos conduzidos em temperaturas variando tipicamente na faixa de 800-1000 °C na presença de um gás ou vapor oxidante adequado (como CO<sub>2</sub>, vapor d'água, ar, etc.).<sup>5,6</sup>

A ativação química consiste em impregnar um precursor de origem vegetal (como palha de café, casca de arroz, etc.) com um agente ativador químico (como NaOH, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, KOH, etc.). O processo de ativação nesse caso será provocado pela reação do agente químico com as substâncias que compõem o material de

biomassa, como lignina e celulose. Tipicamente, a temperatura utilizada na ativação química é mais moderada (em torno de 400-700 °C), com os materiais produzidos apresentando valores de ASE maiores e distribuição de tamanhos de poros mais homogênea, em comparação com a ativação física.<sup>7,8</sup>

Por apresentarem grande ASE e elevada porosidade, os CAs possuem também elevada capacidade de adsorver líquidos e gases. Essas características fazem com que eles tenham diversas aplicações tecnológicas de grande importância na indústria, tais como na remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos em água, no controle de emissão de poluentes e na purificação de gases, além de poderem ser utilizados como peneiras moleculares e como suporte de catalisadores.<sup>9,10</sup>

Os CAs conseguem remover substâncias de meios líquidos ou gasosos em função do fenômeno chamado adsorção. A adsorção é um fenômeno físico-químico de superfície, em que moléculas (adsorvato) integrando uma fase líquida ou gasosa interagem e se ligam (de forma mais forte na quimissorção e de forma mais fraca na fisissorção) à superfície de um sólido (adsorvente). Os processos de separação por adsorção são definidos por fatores estéricos e cinéticos, que no final irão estabelecer as condições de equilíbrio de adsorção.<sup>11,12</sup>

Este trabalho teve como objetivo a síntese de carvões ativados, por via química, utilizando como precursor o rejeito proveniente do beneficiamento do café, a palha de café, e como agente ativador o ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). Foram variadas as quantidades de precursor e de agente ativador e foi determinada a melhor relação (mássica) de modo a otimizar o processo de ativação e, conseqüentemente, obter um CA com alta ASE e minimizando a quantidade de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Os CAs produzidos apresentaram elevada porosidade, com a ocorrência de grupos contendo fósforo em sua estrutura verificada por estudos de ressonância magnética nuclear (RMN) no estado sólido. Dentre os materiais produzidos, uma amostra selecionada com expressivo desenvolvimento de porosidade foi utilizada em ensaios de adsorção do corante azul de metileno (AM), demonstrando a grande eficiência desses produtos em processos de tratamento de água e remoção de corantes em meio aquoso.

## 2. Parte Experimental

### 2.1. Preparação do carvão ativado

O material de biomassa utilizado no presente trabalho foi a palha de café, coletada em regiões de produção agrícola do Estado de Minas Gerais. Para as impregnações, a palha de café passou por alguns processos de limpeza. Inicialmente todo o montante de palha de café a ser utilizado foi lavado com água de torneira duas vezes; a palha foi colocada em baldes e misturada com água com o objetivo de remover partículas de solo que estavam misturadas ao material, provenientes do beneficiamento dos grãos do café. Após a lavagem, a palha ficou secando ao ar por dois dias; após a secagem, realizou-se uma seleção manual com o intuito de retirar os gravetos e pedras de diâmetro maior que não foram removidos na lavagem.

A palha seca e selecionada foi utilizada nos experimentos realizados para a produção dos CAs. As impregnações foram feitas mantendo-se constante a massa de palha de café e variando a massa do agente ativador (ácido ortofosfórico,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85 % m/m P.A.; procedência: Alphatec). A impregnação foi realizada em um béquer de 500 mL, sendo utilizada uma massa de cerca de 5,0 g de palha; as impregnações foram realizadas nas proporções em massa ácido:palha de café iguais a 5:1, 3:1, 2:1, 1:1, 0,5:1 e 0:1 (esta última correspondendo à amostra não ativada quimicamente, para comparação), sendo as amostras produzidas denominadas PCHP5-1, PCHP3-1, PCHP2-1, PCHP1-1, PCHP0,5-1 e PC700, respectivamente. Após as massas de palha e ácido terem sido pesadas no béquer, foram adicionados cerca de 65 mL de água destilada (cujo objetivo era facilitar a agitação); a seguir, o béquer foi tampado com filme plástico e o sistema foi colocado em agitação por 24 h em temperatura ambiente.

Após a agitação, o béquer com a solução foi colocado na estufa por cerca de 22 h (6 h a 100 °C e 16 h a 50 °C) para secar. Após essa secagem, o material foi colocado em um cadinho de alumina, o qual foi então inserido em um forno tubular para a realização do tratamento térmico de ativação. Os tratamentos térmicos foram realizados sob fluxo de argônio e com uma rampa de aquecimento de 5 °C min<sup>-1</sup> até 700 °C, mantendo essa temperatura por 1 h.

Após o tratamento térmico, as amostras passaram por um processo de lixiviação para retirar o excesso de ácido fosfórico retido no carvão. O término da lavagem foi determinado de maneira qualitativa por uso de fita de pH, sendo as amostras lavadas com água destilada em temperatura ambiente até pH próximo de 7. Para comparação e avaliação da reprodutibilidade do método de produção, algumas amostras selecionadas foram preparadas em réplicas, mantendo inalteradas as condições de ativação e lixiviação. Também foi investigada a possível influência de processos adicionais de lixiviação no desenvolvimento de porosidade, com a utilização de uma lixiviação sob refluxo a 110 °C por 1h 20 min para uma amostra selecionada (com proporção em massa ácido: palha de café igual a 3:1).

### 2.2. Caracterização

As medidas de ASE foram realizadas por meio de experimentos de adsorção de  $\text{N}_2$  em 77 K, conduzidos em um equipamento Autosorb, da Quantachrome Instruments, sendo os valores de ASE obtidos pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (BET) com 7 pontos.<sup>13</sup>

Para determinação dos teores de umidade e cinzas, foram registradas curvas de termogravimetria (TG) sob fluxo de 50 mL/min de  $\text{O}_2$  com taxa de aquecimento de 5 °C/min até 900 °C, em um equipamento Shimadzu TGA-50H.

Os espectros de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram registrados em um equipamento Perkin Elmer, modelo Spectrum 400, com número de *scans* igual a 16, faixa de varredura de 4000 a 650 cm<sup>-1</sup>, resolução de 4 cm<sup>-1</sup>, operando no modo de transmitância.

As análises de difração de raios X das amostras de CA em pó foram realizadas em um difratômetro Shimadzu, modelo XRD-6000, com radiação Cu-K $\alpha$ , com ângulo de difração (2 $\theta$ ) variando 10 a 90° em intervalos de 0,04°.

Algumas amostras selecionadas foram ainda caracterizadas por espectroscopia de RMN no estado sólido, sendo os experimentos conduzidos em temperatura ambiente em um espectrômetro Varian-Agilent 400 MHz, operando com magnético de 9,4 T (frequências de RMN de 100,52 MHz para <sup>13</sup>C e 161,81 MHz para <sup>31</sup>P). As amostras em pó foram empacotadas em rotores de zircônia com 4 mm de diâmetro e

colocadas no interior da sonda de radiofrequência à frequência de rotação em torno do ângulo mágico (MAS, do inglês “*magic angle spinning*”) de 14 kHz. A amostra de palha de café natural (isso é, não carbonizada ou ativada, denominada PC) foi analisada por experimentos de RMN de  $^{13}\text{C}$  com polarização cruzada (CP, do inglês “*cross polarization*”), desacoplamento heteronuclear e MAS, com duração do pulso  $\pi/2$  (para núcleos  $^1\text{H}$ ) de 3,6  $\mu\text{s}$ , tempo de contato de 1 ms, tempo de repetição de 5 s, tempo de aquisição de 20,48 ms (durante o qual foi utilizado desacoplamento heteronuclear de núcleos  $^1\text{H}$ ), janela espectral de 50 kHz e número de transientes igual a 750. Para a amostra carbonizada sem agente ativador (PC700) e para uma amostra representativa de CA (PCHP3-1), foram realizados experimentos de polarização direta (DP, do inglês “*direct polarization*”) de núcleos  $^{13}\text{C}$  e MAS, com aplicação de um pulso  $\pi/2$  com duração de 4,3  $\mu\text{s}$  seguido imediatamente por dois pulsos  $\pi$  com duração de 8,6  $\mu\text{s}$  (para remoção de sinais residuais de fundo) e posterior aquisição do sinal durante o tempo de aquisição de 8,192 ms, com tempo de repetição de 15 s, janela espectral de 250 kHz e número de transientes em torno de 2000. As amostras PC, PC700 e PCHP3-1 foram ainda analisadas por RMN de  $^{31}\text{P}$  DP/MAS, com duração do pulso  $\pi/2$  de 4,0  $\mu\text{s}$ , tempo de aquisição de 40,96 ms, tempo de repetição de 5 s, janela espectral de 100 kHz e número de transientes (ajustado de acordo com a relação sinal/ruído obtida em cada caso) igual a 32 (amostra PCHP3-1), 1370 (amostra PC700) ou 15000 (amostra PC). Todos os espectros foram obtidos por transformada de Fourier dos sinais no domínio do tempo, com uso de alargamento exponencial na faixa de 50 a 100 Hz (dependendo da relação sinal/ruído do espectro). Os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^{31}\text{P}$  foram respectivamente referenciados ao tetrametilsilano (TMS) ou a uma solução aquosa de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85 %, sendo usados como referências secundárias hexametilbenzeno (HMB) ou  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , respectivamente.

### 2.3. Ensaios de adsorção em fase líquida

Os testes de adsorção foram realizados utilizando como adsorvente uma das amostras de CA produzidas e como adsorvato utilizou-se o corante AM (procedência: Dinâmica). Utilizou-se como critério de escolha da amostra de CA para os

testes de adsorção em fase líquida o valor de ASE; dessa forma o CA escolhido para esses ensaios foi a amostra PCHP3-1, com ASE = 1186  $\text{m}^2/\text{g}$  (como será discutido adiante).

Para determinar a quantidade de corante adsorvido pelo carvão ativado, utilizou-se a técnica de espectrofotometria no UV-Vis para medir a concentração das soluções após o tempo em contato com o carvão ativado; quantificou-se a capacidade de adsorção no equilíbrio ( $q_e$ , em  $\text{mg g}^{-1}$ ) do carvão ativado por meio da equação (1):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot m}{m_c \cdot 10^{-3}} \quad (1)$$

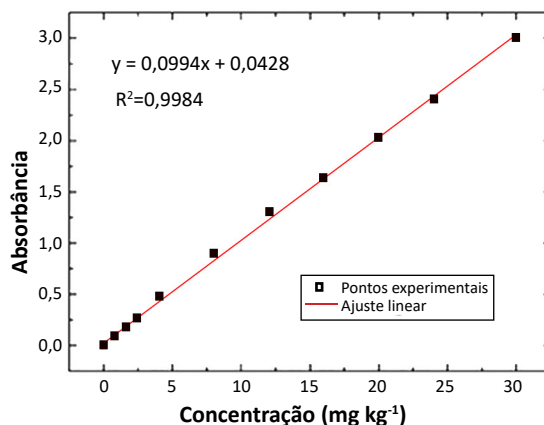
na qual  $C_0$  e  $C_e$  são as concentrações inicial e de equilíbrio de AM (em  $\text{mg kg}^{-1}$ ),  $m$  é a massa da solução (em g) e  $m_c$  é a massa de CA (em g).

Para a realização dos experimentos utilizou-se uma concentração inicial de azul de metileno igual a 30  $\text{mg kg}^{-1}$ , valor que garante a linearidade da lei de Beer-Lambert.<sup>14</sup> Para determinar a concentração utilizando a técnica de espectrofotometria no UV-Vis, foi medido (em um espectrofotômetro modelo Lambda 45, Perkin Elmer) o valor da absorbância no comprimento de onda ( $\lambda$ ) de 664 nm, o qual corresponde à absorção máxima pela molécula.<sup>15,16</sup> As concentrações foram então determinadas utilizando uma curva de calibração construída com soluções com concentrações previamente escolhidas (Figura 1). Essa curva mostra uma razoável linearidade na faixa de concentração que vai de 0 a 30  $\text{mg kg}^{-1}$ ; nessa faixa, a concentração pode então ser obtida a partir da absorbância utilizando a equação indicada na Figura 1.

Foram realizados três conjuntos de experimentos de adsorção de AM na amostra escolhida de CA. No primeiro conjunto, variou-se a massa de CA de 40 até 5 mg, sendo mantidos constantes a concentração inicial (30  $\text{mg kg}^{-1}$ ) e a massa (200 g) da solução de AM; os sistemas foram colocados em agitação (100 rpm) por 10 min em temperatura ambiente (25 °C) e a seguir foi determinada a concentração final de AM na solução.

Para o estudo da cinética de adsorção, uma quantidade de 15 mg de CA (por frasco) foi inicialmente colocada em 7 frascos de Erlenmeyer, sendo adicionados a cada frasco 100 g de solução de AM com concentração de 30  $\text{mg kg}^{-1}$ . Os frascos permaneceram agitados em um agitador (“*shaker*”) equipado com um banho





**Figura 1.** Curva de calibração utilizada para determinar concentração de azul de metileno a partir da absorbância da solução medida no comprimento de onda 664 nm. A equação da reta correspondente ao ajuste linear (utilizada para os cálculos de concentração) é indicada na parte superior da figura

termostatizado, com temperatura do banho de 25 °C e rotação 100 rpm. A cada intervalo tempo escolhido, foi retirada uma alíquota de solução de um dos frascos para determinar a absorbância e, assim, a concentração do corante após a adsorção correspondente àquele tempo. Os resultados dos ensaios de cinética de adsorção foram analisados utilizando as formas linearizadas dos modelos de pseudoprimeira ordem (eq. 2) e pseudossegunda ordem (eq. 3):<sup>11</sup>

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

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

nas quais  $q_t$  representa a quantidade de corante adsorvido no tempo  $t$ ,  $q_e$  é a capacidade de adsorção no equilíbrio e  $k_1$  e  $k_2$  são as constantes cinéticas de cada processo.

Finalmente, para a construção das isotermas de adsorção foram utilizadas condições similares àquelas dos ensaios de cinética de adsorção, sendo nesse caso, porém, usados 6 frascos de Erlenmeyer, cada um contendo uma concentração inicial diferente da solução de AM: 40, 30, 25, 20, 10 e 5 mg kg<sup>-1</sup>. Após 180 min de agitação (tempo suficiente para o atingimento de equilíbrio, conforme determinado pelos ensaios de cinética de adsorção), os frascos de Erlenmeyer contendo as soluções foram deixados em repouso por alguns minutos e então o sobrenadante foi utilizado para a determinação da absorbância. Os resultados obtidos nesses ensaios foram analisados considerando os modelos de Langmuir (eq. 4) e Freundlich (eq. 5):<sup>11,12</sup>

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

nas quais  $q_e$  é a capacidade de adsorção no equilíbrio,  $q_{\max}$  é a capacidade máxima de adsorção,  $C_e$  é a concentração do adsorvato no equilíbrio,  $K_L$  é a constante característica da isoterma de Langmuir (que mede a interação adsorvato/adsorvente) e  $K_F$  e  $n$  são as constantes características da isoterma de Freundlich.

### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1. Área superficial específica, umidade e teor de cinzas

##### 3.1.1. Análise imediata e textural

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos na análise imediata (teores de umidade e de cinzas) e análise textural dos CAs produzidos a partir da palha de café pelo método de ativação química com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; a variação da ASE de cada CA em função da quantidade de agente ativante (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) usada na ativação é mostrada na Figura 2. De acordo com os resultados mostrados, é possível obter algumas indicações de como a relação ácido/precursor afeta os valores de ASE das várias amostras. Observando esses valores, nota-se que para as amostras em que a massa de ácido foi pequena ou inexistente (PCHPO,5-1; PCHP1-1; PC700) a ASE apresentou um valor reduzido, abaixo de 80 m<sup>2</sup>/g; por outro

lado, as amostras preparadas com maior massa de agente ativante apresentaram elevada ASE, sendo atingidos valores da ordem de  $1200 \text{ m}^2/\text{g}$  em vários casos (Figura 2), o que indica um carvão ativado com excelente desenvolvimento de porosidade.<sup>5,6,8</sup>

Como descrito anteriormente, as amostras de CA foram inicialmente lavadas apenas com água destilada, em temperatura ambiente, até pH próximo a 7. Objetivando verificar o comportamento da ASE das amostras diante de métodos alternativos de lixiviação, utilizou-se como método de lixiviação adicional um sistema de refluxo a  $110^\circ\text{C}$  para uma amostra selecionada, preparada com razão de impregnação massa ácido : palha de café igual a 3:1. Essa amostra apresentou um valor de ASE cerca de 9 % maior que a amostra obtida com a mesma razão de impregnação e que foi apenas lavada com água em temperatura ambiente; tal fato indica que processos alternativos de lixiviação podem ser implementados para maximizar a área superficial, visto que nem todo ácido fosfórico é retirado do carvão na lixiviação simples em temperatura ambiente.<sup>7,16</sup>

Observando os dados de umidade da Tabela 1, pode-se notar que o teor de umidade aumenta

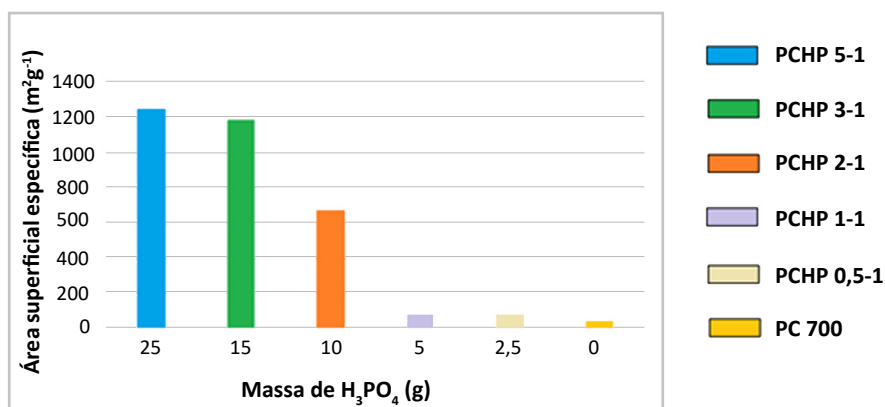
conforme a razão de impregnação aumenta, visto que, as amostras com maiores razões de impregnação possuem os maiores valores ASE, tendo assim, uma maior facilidade em acumular umidade nos poros. O teor de cinzas é praticamente o mesmo para todas as amostras; as cinzas muito possivelmente são provenientes da própria palha de café, pois a variação do teor de cinzas da amostra PC700 para as demais, que foram impregnadas com  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , é muito pequena.

### 3.2 Difração de raios X

A Figura 3 mostra os difratogramas de raios X obtidos para três amostras representativas do conjunto de carvões produzidos. Em todos os difratogramas são observados máximos alargados de difração em torno de  $23\text{--}25^\circ$ , os quais são tipicamente encontrados em materiais carbonosos desordenados com estrutura denominada de turbostrática.<sup>17</sup> Alguns picos de menor intensidade assinalados nos difratogramas da Figura 3 são devidos ao porta-amostra de alumínio usado nos experimentos de difração de raios X. Já os picos detectados na faixa angular entre  $20$  e  $30^\circ$

**Tabela 1.** Valores de razão de impregnação, ASE, teores de umidade e cinzas das amostras de carvão ativado

Amostra	Razão em massa (ácido: palha de café)	ASE $\text{m}^2/\text{g}$	Umidade %	Teor de cinzas %
PCHP5-1	5:1	1250	33	10
PCHP3-1	3:1	1186	31	9
PCHP2-1	2:1	670	21	12
PCHP1-1	1:1	77	12	10
PCHP0,5-1	0,5:1	70	10	11
PC700	0	40	10	11



**Figura 2.** Valores de ASE para as amostras de CA preparadas com diferentes quantidades de  $\text{H}_3\text{PO}_4$

no difratograma obtido para a amostra PCHP3-1 são atribuídos ao composto  $\text{SiP}_2\text{O}_7$ , formado em consequência da reação entre o agente ativador ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) e a sílica presente na composição da palha de café.<sup>7,18</sup> Os difratogramas apresentados na Figura 3 indicam, portanto, que os CAs produzidos são materiais desordenados, apresentando estrutura turbostrática e com baixo teor de impurezas cristalinas (o que é consistente com o relativamente baixo teor de cinzas de todas as amostras produzidas, conforme indicado na Tabela 1).

### 3.3. Espectroscopia absorção na região do infravermelho

#### 3.3.1. Espectroscopia FTIR

Na Figura 4 são apresentados os espectros de FTIR de três amostras selecionadas dos carvões produzidos. A ocorrência de bandas referentes a

grupos funcionais que contêm fósforo é constatada mesmo na amostra PC700 (carbonizada sem adição de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), visto que a palha de café é um material de biomassa que já contém alguns compostos fosforados em sua estrutura.<sup>19</sup> Nas amostras ativadas (PCHP3-1 e PCHP5-1) essas bandas são ainda mais pronunciadas, indicando o aumento no teor de fósforo nos CAs. Por outro lado, o aumento da intensidade das bandas com número de onda de  $1576\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}$ ) indica que houve a formação de compostos insaturados na estrutura do carvão, mais precisamente de compostos aromáticos.<sup>20</sup>

#### 3.3.2. Espectroscopia de RMN no estado sólido

A natureza química dos grupos presentes nos CAs foi também investigada por espectroscopia de RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^{31}\text{P}$  no estado sólido; os espectros correspondentes à palha de café natural (amostra

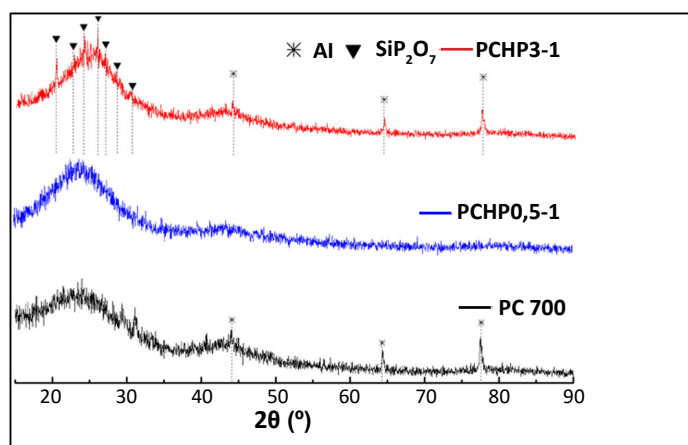


Figura 3. Difratogramas de raios X obtidos para as amostras de CA

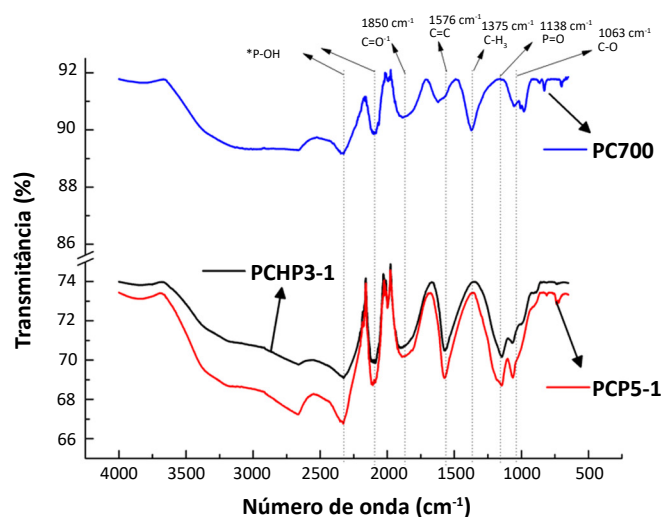


Figura 4. Espectros de FTIR registrados para as amostras de CA

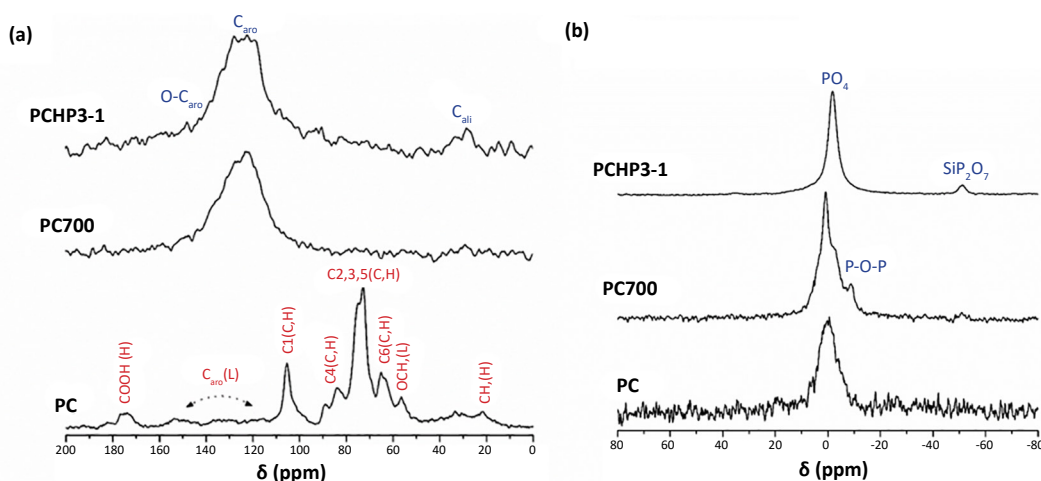


PC), à palha de café carbonizada sem adição de  $H_3PO_4$  (amostra PC700) e a um CA com alta ASE obtido por ativação química com  $H_3PO_4$  (amostra PCHP3-1) são mostrados na Figura 5. Os espectros de RMN de  $^{13}C$  (Fig. 5a) mostram a conversão da estrutura lignocelulósica do precursor (amostra PC) na estrutura turbostrática das amostras carbonizadas e ativada.

O espectro de RMN de  $^{13}C$  obtido para a amostra PC apresenta os sinais característicos de um material com composição lignocelulósica;<sup>18,21</sup> as contribuições associadas aos grupos químicos presentes na celulose (C), hemicelulose (H) e lignina (L) são indicadas no espectro da Fig. 5a, segundo a terminologia comumente empregada para identificação dos átomos de carbono na unidade repetitiva de anidroglicose que está presente na constituição da celulose e também de vários tipos de hemiceluloses. Os principais sinais devidos à celulose no espectro de RMN de  $^{13}C$  da amostra PC são atribuídos então a: C1 (105,4 ppm), C2, C3 C5 (72,7 e 74,9 ppm), C4 (83,9 e 89,0 ppm, correspondendo a regiões ordenadas e desordenadas, respectivamente) e C6 (64,5 ppm). Grupos acetatos típicos de hemiceluloses dão origem aos sinais em 21,4 ppm ( $CH_3$ ) e 174,5 ppm ( $COOH$ ). Para a lignina, o sinal mais destacado corresponde ao grupo metoxil ( $OCH_3$ ), em 56,3 ppm, além dos vários sinais alargados na região de carbonos aromáticos.<sup>18,21</sup> Por outro lado, os espectros obtidos para as amostras carbonizadas são completamente distintos,

demonstrando claramente que os tratamentos térmicos destruíram a estrutura lignocelulósica; os espectros correspondentes às amostras PC700 e PCHP3-1 são dominados por um sinal forte e largo na região de carbonos aromáticos,<sup>21</sup> em concordância com o observado anteriormente por espectroscopia FTIR.

A presença de compostos de fósforo no precursor e também nas amostras carbonizadas e ativada pode ser constatada pela análise dos espectros de RMN de  $^{31}P$  mostrados na Fig. 5b. No caso da palha de café não carbonizada (amostra PC), o sinal de RMN é bem fraco, associado ao teor natural de fósforo no material,<sup>19</sup> dando origem a um espectro com baixa relação sinal/ruído mesmo após a acumulação de um elevado número de transientes (~15000). Esse espectro é dominado por um sinal na região próxima de 0 ppm, típica de grupos fosfatos.<sup>18,22</sup> O sinal obtido na amostra carbonizada (amostra PC700) é similar, mas bem mais intenso (o número total de transientes acumulados para a obtenção desse espectro foi ~1400). Nesse espectro é possível observar um desdobramento do sinal devido a grupos fosfatos, com a presença de sinais secundários em torno de -3 e -10 ppm, possivelmente associados a grupos fosfatos em cadeias.<sup>18,22</sup> No caso da amostra ativada (amostra PCHP3-1), o sinal é muito mais intenso; apenas 32 transientes foram somados para dar origem ao espectro exibido na Fig. 5b. Esse aumento na intensidade corresponde à presença de



**Figura 5.** Espectros de RMN de (a)  $^{13}C$  e (b)  $^{31}P$  registrados para a palha de café natural (amostra PC), palha de café carbonizada sem adição de  $H_3PO_4$  (amostra PC700) e um CA com elevada ASE (amostra PCHP3-1). Os símbolos C, H e L no espectro da parte (a) indicam os sinais associados com os grupos presentes na estrutura da celulose (C), hemicelulose (H) e lignina (L)

grande quantidade de compostos de fósforo na estrutura do CA, incluindo moléculas de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e grupos fosfatos ligados à estrutura do carvão, que estão associados ao sinal forte na região próxima de 0 ppm no espectro obtido. Também nesse espectro é possível observar um sinal de menor intensidade relativa na região de -51 ppm, o qual é atribuído à formação do composto  $\text{SiP}_2\text{O}_7$ , já também identificado na análise dos resultados de DRX.<sup>7,18</sup>

### 3.4. Ensaios de adsorção

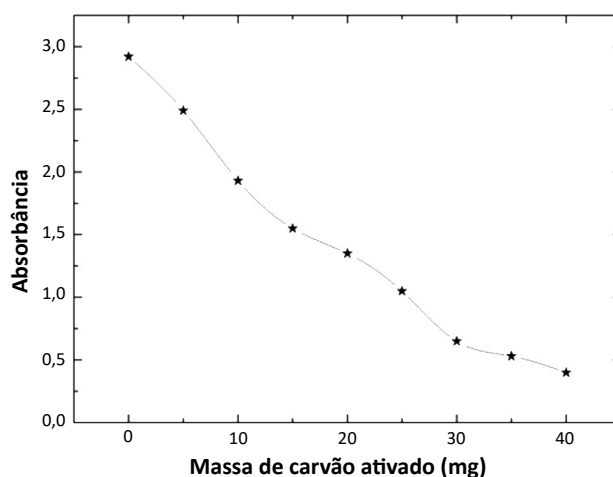
Dentre as amostras de CAs que foram sintetizadas, a amostra PCHP3-1, com elevada ASE ( $= 1186 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ), foi selecionada para a condução dos ensaios de adsorção. A Figura 6 ilustra os resultados de um ensaio preliminar para avaliar a variação da capacidade de adsorção do corante AM em função do aumento de massa de CA utilizado como adsorvente. A solução inicial possuía uma concentração da ordem de  $30 \text{ mg kg}^{-1}$  do corante. O gráfico mostrado na Fig. 6 demonstra que, conforme a massa de carvão é aumentada, maior é a adsorção, evidenciada pela diminuição da absorbância da solução inicial. Observa-se que a concentração de AM em solução aquosa, no filtrado, é reduzida pronunciadamente com a adição de carvão ativado à solução. Utilizando a curva de calibração da Fig. 1, obtém-se uma concentração de AM pouco abaixo de  $3 \text{ mg kg}^{-1}$  com uso de 40 mg de

adsorvente, isto para 200 mL da solução de AM. Pode-se ainda constatar que para grandes massas de carvão ativado a redução na concentração de AM foi menos pronunciada, indicando que, possivelmente, o carvão estava chegando em um ponto de saturação, pois as concentrações obtidas nos testes que utilizaram massas de 35 e 40 mg de carvão foram relativamente parecidas. Esses resultados mostram que o método de síntese foi efetivo na obtenção de um CA com elevado valor de ASE e boa capacidade adsorção de AM, comparável aos resultados obtidos para outros carvões ativados reportados na literatura.<sup>23-25</sup>. Diante desse resultado positivo preliminar, partiu-se a seguir para a realização de ensaios mais específicos destinados a avaliar a cinética de adsorção e a levantar isotermas de adsorção em equilíbrio.

### 3.5. Estudo da cinética de adsorção

Os resultados obtidos no ensaio de cinética de adsorção de AM utilizando a amostra PCHP3-1 como adsorvente são mostrados na Figura 7. Os resultados mostrados na Fig. 7a evidenciam que um tempo em torno de 180 min é necessário para o estabelecimento do equilíbrio, sendo atingida nesse tempo uma constância nos valores de capacidade de adsorção.

O estudo cinético, além de informar o tempo necessário para que o equilíbrio na adsorção seja atingido, também fornece informações



**Figura 6.** Ensaio de adsorção de azul de metileno utilizando como adsorvente a amostra PCHP3-1. O gráfico mostra a variação da absorbância do filtrado no comprimento de onda 664 nm após a adsorção no CA, a curva traçada serve apenas como guia para os olhos. Cada solução de AM, 200 mL, contendo as massas de CA assinaladas na figura, foi agitada por 10 min (que neste caso, também é o tempo de adsorção)

importantes a respeito da maneira com que o processo de adsorção se desenvolve; ou seja, os ensaios cinéticos permitem obter informações sobre o mecanismo envolvido no processo de adsorção. Neste trabalho, foram aplicados os dois modelos mais simples para um processo cinético – os modelos de pseudoprimeira ordem (eq. 2) e de pseudossegunda ordem (eq. 3).<sup>11</sup> Logo, ao serem ajustados com um processo de linearização apropriado, espera-se que uma reta seja obtida, o que indicará que o sistema segue um dos dois modelos. O melhor ajuste obtido neste trabalho foi aquele empregando o modelo de pseudossegunda ordem, como mostrado na Fig. 7b; comportamentos similares foram reportados em outros trabalhos tratando da adsorção de AM por CAs.<sup>27,28</sup>

O ajuste decorrente da utilização da eq. 3, que corresponde à forma linearizada do modelo de pseudossegunda ordem, resulta na reta cuja equação é indicada na Fig. 7b, com elevado coeficiente de determinação ( $R^2 = 0,9963$ ). É importante observar que os modelos cinéticos lineares fornecem uma descrição simples e geral do processo de adsorção. Uma descrição mais detalhada (que está além do escopo deste trabalho) poderia ser obtida com aplicação dos modelos que tratam da difusão das moléculas no interior da partícula do adsorvente.<sup>26</sup> A partir da equação que descreve o modelo de pseudossegunda ordem (eq. 3), foram obtidos os seguintes valores para os parâmetros que caracterizam o processo:

$$q_e = 221 \text{ mg g}^{-1} \quad (6)$$

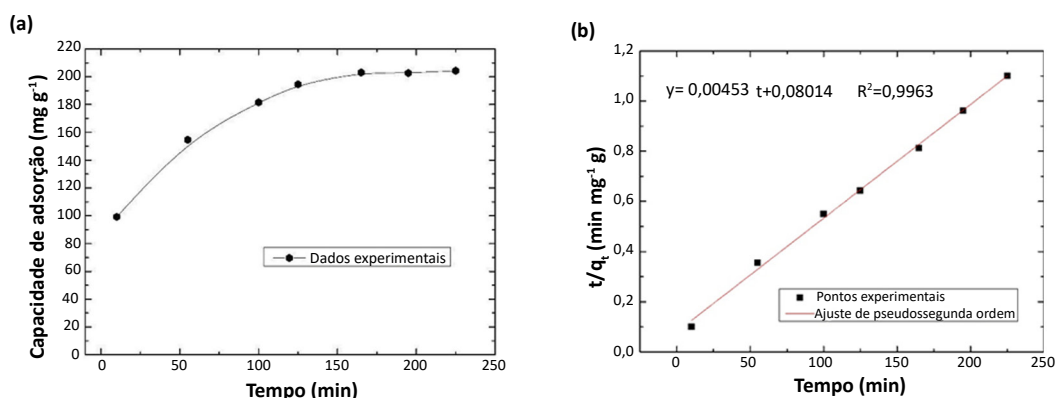
$$k_2 = 2,6 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1} \text{ mg}^{-1} \text{ g} \quad (7)$$

Observa-se que o valor obtido para  $q_e$  é próximo da capacidade máxima de adsorção encontrada na Fig. 7a. Tanto essa capacidade máxima quanto o valor determinado para a constante cinética  $k_2$  são comparáveis a valores reportados em outros trabalhos envolvendo aplicação do modelo de pseudossegunda ordem à análise da adsorção de AM por CAs preparados por diferentes métodos.<sup>27,29</sup>

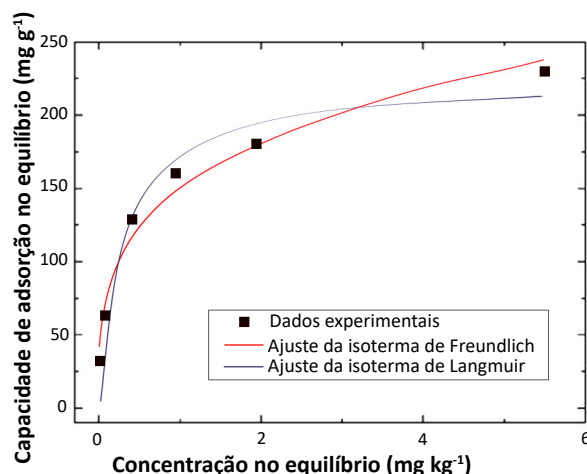
### 3.6. Isotermas de adsorção

Considerando os resultados dos ensaios cinéticos descritos, as isotermas de adsorção foram registradas usando um tempo de 180 min. As isotermas obtidas são apresentadas na Figura 8, juntamente com os ajustes obtidos (por regressão não linear<sup>29</sup>) utilizando os modelos teóricos de Langmuir (eq. 4) e Freundlich (eq. 5); os parâmetros correspondentes a cada um desses modelos são fornecidos na Tabela 2.

Observa-se na Tabela 2 que os dois modelos testados forneceram ajustes com coeficientes de determinação comparáveis. Dentre os parâmetros obtidos desses ajustes, merece destaque o índice  $n$  (isoterma de Freundlich), o qual está relacionado à heterogeneidade da superfície do material adsorvente; tem-se que valores entre 1 e 10 indicam uma adsorção favorável e, quanto maior o valor de  $n$  (nesse intervalo), mais forte a interação entre adsorvato e adsorvente.<sup>11</sup> O valor obtido neste trabalho (em torno de 3,6) indica portanto uma adsorção favorável, sendo comparável ao reportado em outros trabalhos



**Figura 7.** (a) Cinética de adsorção de AM utilizando a amostra PCHP3-1 como adsorvente. A curva de tendência mostrada é apenas ilustrativa. (b) Ajuste do modelo de pseudossegunda ordem



**Figura 8.** Isotherma de adsorção de AM utilizando a amostra PCHP3-1 como adsorvente. As curvas sólidas correspondem aos ajustes segundo os modelos de Langmuir e Freundlich

**Tabela 2.** Parâmetros dos ajustes dos dados da isoterma de adsorção de AM no adsorvente PCHP3-1 segundo os modelos de Langmuir e Freundlich

Amostra	Parâmetros da isoterma de Langmuir			Parâmetros da isoterma de Freundlich		
	$q_{\max}$ $\text{mg g}^{-1}$	$K_L$ $\text{kg mg}^{-1}$	$R^2$	$K_f$ $\text{mg}^{1-1/n} \text{g}^{-1} \text{kg}^{-n}$	$n$	$R^2$
PCHP3-1	$225,20 \pm 0,01$	$3,217 \pm 0,004$	0,9717	$140,90 \pm 0,02$	$3,64 \pm 0,05$	0,9743

tratando da adsorção de AM por CAs preparados por diferentes métodos.<sup>27,28</sup>

A partir do ajuste do modelo de Langmuir obtém-se que a capacidade máxima de adsorção é  $225,20 \pm 0,01 \text{ mg g}^{-1}$ , o que significa que 1 g da amostra do carvão ativado em questão consegue, no máximo, adsorver 225,2 mg de azul de metileno. Esse resultado de capacidade máxima de adsorção é bem próximo ao valor de capacidade de adsorção no equilíbrio encontrado no ajuste linear do modelo de pseudossegunda ordem, o que reforça a ideia de que este modelo cinético descreve bem o processo. O resultado encontrado é muito bom se comparado a outros carvões ativados reportados literatura.<sup>27,30</sup> Considerando especificamente carvões ativados produzidos a partir de resíduos de baixo curso de origem nacional, há exemplos com capacidade máxima de adsorção de AM iguais a 124 e 141  $\text{mg g}^{-1}$  para materiais obtidos a partir de sabugo de milho<sup>31</sup> e borra oleosa<sup>32</sup>, respectivamente. Assim, pode-se concluir que o método de ativação empregado neste trabalho foi bem sucedido na produção de um carvão ativado com elevada capacidade de adsorção de AM em solução aquosa.

## 4. Conclusão

A ativação química da palha de café utilizando  $\text{H}_3\text{PO}_4$  como agente ativador resultou na produção de materiais com elevada porosidade. Foi observado que a ASE dos CAs produzidos aumentou inicialmente com o aumento da massa de agente ativante; porém, a partir da proporção em massa ácido fosfórico : palha de café igual a 3:1, não houve mais aumento significativo na ASE, a qual atingiu valores da ordem de  $1200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Os CAs produzidos apresentaram estrutura turbostrática, sendo constituídos predominantemente por átomos de carbono arranjados em planos aromáticos e contendo elevada quantidade de grupos fosfatos na estrutura porosa, como revelado pelos resultados de DRX, FTIR e RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^{31}\text{P}$  no estado sólido. A amostra produzida com proporção em massa de 3:1 foi analisada em ensaios de adsorção do corante AM. A cinética do processo de adsorção foi bem ajustada por um modelo de pseudossegunda ordem e a isoterma de adsorção foi descrita de forma satisfatória

pelos modelos de Langmuir e Freundlich. O CA analisado apresentou capacidade máxima de adsorção em torno de 225 mg/g, um valor bastante significativo em comparação com outros resultados da literatura. Esses resultados mostram que o método de ativação empregado foi bem sucedido na produção de um material com elevada ASE, rico em fósforo e apresentando grande capacidade de adsorção em fase líquida, o qual possui, portanto, grande potencial para aplicações na remoção de contaminantes (como corantes) em processos de tratamento de água.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à Universidade Federal do Espírito Santo (UFES); às agências de apoio e fomento à pesquisa: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Espírito Santo (FAPES) e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES); e ao Núcleo de Competências em Química do Petróleo (NCQP/UFES) pelas facilidades experimentais oferecidas.

## Referências Bibliográficas

- <sup>1</sup> Uso da água no Brasil. Disponível em: <http://www.eosconsultores.com.br/uso-da-agua-e-economia-brasileira/>. Acesso em: 10 janeiro 2020.
- <sup>2</sup> Usos da água. Disponível em: <http://www.portalsaofrancisco.com.br/meio-ambiente/ usos-da-agua/>. Acesso em: 10 janeiro 2020.
- <sup>3</sup> Ioannidou, O.; Zabaniotou, A., Agricultural residues as precursors for activated carbon production - A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2007**, *11*, 1966. [CrossRef]
- <sup>4</sup> Jagtoyen, M.; Derbyshire, F. Activated carbons from yellow poplar and White oak by  $H_3PO_4$  activation. *Carbon, Pergamon* **1998**, *36*, 1085. [CrossRef]
- <sup>5</sup> Manocha, S. M. Porous Carbons. *Sadhana* **2003**, *28*, 335. [CrossRef]
- <sup>6</sup> Walker Jr, P. L. Production of activated carbons: use of  $CO_2$  versus  $H_2O$  as activating agent. *Carbon* **1996**, *34*, 1297. [CrossRef]
- <sup>7</sup> Honorato, H. A.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Espírito Santo, Brasil, 2012. [Link]
- <sup>8</sup> Schettino Jr, M. A.; Freitas, J. C. C.; Cunha, A. G.; Emmerich, F. G.; Soares, A. B.; Silva, P. R. N. Preparação e caracterização de carvão ativado quimicamente a partir da casca de arroz. *Química Nova* **2007**, *30*, 1663. [CrossRef]
- <sup>9</sup> Yin, C.Y.; Aroua, M.K.; Daud, W.M.A.W. Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions. *Separation Purification Technology* **2007**, *52*, 403. [CrossRef]
- <sup>10</sup> Fu, R.; Liu, L.; Huang, W.; Sun, P. Studies on the structure of activated carbon fibers activated by phosphoric acid. *Journal of Applied Polymer Science* **2003**, *87*, 2253. [CrossRef]
- <sup>11</sup> Nascimento, R. F.; Lima, A. C. A.; Vidal, C. B.; Melo, D. Q.; Raulino, G. S. C.; *Adsorção: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais*, 1a ed., Imprensa universitária da Universidade Federal do Ceará: Fortaleza, 2014. [Link]
- <sup>12</sup> Langmuir, I, The Adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of the American Chemical Society* **1918**, *40*, 1361. [CrossRef]
- <sup>13</sup> Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society* **1938**, *60*, 309. [CrossRef]
- <sup>14</sup> Skoog, D. A.; *Princípios de Análise Instrumental*, 5a ed., Bookman: São Paulo, 2002.
- <sup>15</sup> Liberatti, V. R.; Afonso, R.; Lucilha, A. C.; Silva, P. R. C.; Dall'Antonia, L. H. Fotocatálise do azul de metileno na presença de óxido de bismuto sob irradiação de luz UV, *Semina: Ciências exatas e tecnológicas* **2014**, *35*, 55. [CrossRef]
- <sup>16</sup> Gonçalves, G. R.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Espírito Santo, Brasil, 2015. [link]
- <sup>17</sup> Li, Z. Q.; Lu, C. J.; Xia, Z. P.; Zhou, Y.; Luo, Z. X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon. *Carbon* **2007**, *45*, 1686. [CrossRef]
- <sup>18</sup> Lopes, T. R.; Cipriano, D. F.; Gonçalves, G. R.; Honorato, H. A.; Schettino Jr, M. A.; Cunha, A. G.; Emmerich, F. G.; Freitas, J. C. C. Multinuclear magnetic resonance study on the occurrence of phosphorus in activated carbons prepared by chemical activation of lignocellulosic residues from the babassu production. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2017**, *5*, 6016. [CrossRef]
- <sup>19</sup> Tavares, K. M.; Pereira, R. G. F. A.; Nunes, C. A.; Pinheiro, A. C. M.; Rodarte, M. P.; Guerreiro, M. C. Espectroscopia no infravermelho médio e análise sensorial aplicada à detecção de adulteração de café torrado por adição de cascas de café. *Química Nova* **2012**, *35*, 1164. [CrossRef]



- <sup>20</sup> Barcelos, A. F.; Paiva, P. C. A.; Péres, J. R. O.; Santos, V.B.; Cardoso, R. M.; *II Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil, Lavras, Brasil, 2001*. [\[Link\]](#)
- <sup>21</sup> Freitas, J. C. C.; Bonagamba, T. J.; Emmerich, F. G. Investigation of biomass- and polymer-based carbon materials using <sup>13</sup>C high-resolution solid-state NMR. *Carbon* **2001**, *39*, 535. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>22</sup> Wang, Y.; Zuo, S.; Yang, J.; Yoon, S.-H, Evolution of phosphorus-containing groups on activated carbons during heat treatment. *Langmuir* **2017**, *33*, 3112. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>23</sup> Ramos, P. H.; Guerreiro, M. C; de Resende, E. C.; Gonçalves, M. Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (PVA) do café. *Química Nova* **2009**, *32*, 1139. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>24</sup> Olawale, A. S.; Ajayi, O. A.; Olakunle, M. S.; Ityokumbul, M. T.; Adefila, S. S. Preparation of phosphoric acid activated carbons from Canarium Schweinfurthii Nutshell and its role in methylene blue adsorption. *Journal of Chemical Engineering and Materials Science* **2015**, *7*, 9. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>25</sup> Pereira, E.; Oliveira, L. C. A.; Vallone, A.; Sapag, K.; Pereira, M. Preparação de carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização a partir de rejeitos de café: Utilização de FeCl<sub>3</sub> como agente ativante. *Química Nova* **2008**, *31*, 1296. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>26</sup> Doke, Ka. M.; Khan, E. M. Equilibrium, kinetic and diffusion mechanism of Cr(VI) adsorption onto activated carbon derived from wood apple shell. *Arabian Journal of Chemistry* **2017**, *10*, S252. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>27</sup> 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. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>28</sup> Li, Y.; Du, Q.; Liu, T.; Peng, X.; Wang, J.; Sun, J.; Wang, Y.; Wu, S.; Wang, Z.; Xia, Y.; Xia, L. Comparative study of methylene blue dye adsorption onto activated carbon, graphene oxide, and carbon nanotubes. *Chemical Engineering Research and Design* **2013**, *91*, 361. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>29</sup> Amrhar, O.; Nassali, H.; Elyoubi, M. S. Application of nonlinear regression analysis to select the optimum absorption isotherm for Methylene Blue adsorption onto Natural Illitic Clay. *Bulletin de la Société Royale des Sciences de Liège* **2015**, *84*, 116. [\[Link\]](#)
- <sup>30</sup> Rafatullah, M.; Sulaiman, O.; Hashim, R.; Ahmad, A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *Journal of Hazardous Materials* **2010**, *177*, 70. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>31</sup> De Sales, P. F.; Bertoli, A. C.; Pinto, F. M.; Magriotis, Z. M. Produção, Caracterização e Aplicação do Carvão Ativado Obtido a partir do Sabugo de Milho: A Busca pelo Reaproveitamento de um Resíduo Agroindustrial. *Revista Virtual de Química* **2015**, *7*, 1174. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>32</sup> Mariano, F. A. F.; Couceiro, P. R. C, Compósitos à Base de Carvão Ativado de Borra Oleosa e Óxidos de Ferro para Remoção de Contaminantes em Meio Aquoso. *Revista Virtual da Química* **2015**, *7*, 2202. [\[CrossRef\]](#)