

Preparação e Caracterização de Fibra de Viscose Ativada e Aplicação Potencial na Remoção de Corantes em Meio Aquoso

Preparation and Characterization of Activated Viscose Fiber and Potential Application in the Removal of Dyes in Aqueous Medium

Ana C. O. Plens,^{a,*}  Felipe G. G. Mendes,^a Daniel L. G. Monaro,^b Aparecido R. Coutinho^c

^a Universidade de Sorocaba, Campus Cidade Universitária, Rodovia Raposo Tavares Km 92,5, CEP 18023-000, Sorocaba-SP, Brasil.

^b Universidade Metodista de Piracicaba, Faculdade de Engenharia e Arquitetura, Rodovia SP 306 - Km 1, CEP 13451-900, Santa Bárbara d'Oeste-SP – Brasil.

^c Universidade Nove de Julho, Rua Deputado Salvador Julianelli s/n, São Paulo-SP, Brasil

*E-mail: ana.plens@prof.uniso.br

Recebido em: 4 de Julho de 2020

Aceito em: 27 de Outubro de 2021

Publicado online: 15 de Fevereiro de 2022

The present work aimed to prepare and characterize activated carbon fibers from viscose fibers at different temperatures. Then, these same activated fibers were used in the process of removing methylene blue from an aqueous solution, using the adsorption technique. The activated carbon fibers showed an increase in the specific surface area due to the use of higher activation temperatures with a value of 420 m² g⁻¹ and a micropore fraction of 96.4%. In the adsorption tests of methylene blue, the viscose fiber without treatment showed low adsorption capacity of the dye while the activated carbon fibers, submitted to thermal degradation, presented higher dye removal capacities. The dye removal tests demonstrated the development of well-developed pores, since the formation of new active sites allowed the occurrence of the adsorption phenomenon more effectively.

Keywords: Activated carbon; activated fiber; adsorption; viscose rayon; methylene blue.

1. Introdução

O processo de adsorção ocorre por meio da aplicação de diversos materiais com características porosas que apresentam elevados valores de área superficial específica (ASE) e de volume de poros (Vp). Dentre os materiais adsorventes destacam-se os carvões ativados (CA), provenientes de fontes renováveis e sintéticas que apresentam elevada eficiência, quando comparados a outros processos físico-químicos.^{1,2,3} As matérias-primas utilizadas na preparação do CA podem ser resíduos agrícolas, tais como polpa de cana-de-açúcar,^{4,5} casca de limão⁶ e cascas de pistache⁷ ou matéria orgânica natural e sintética, como fibras naturais,⁸ soja⁹ e fibras de carbono.¹⁰ Os materiais adsorventes produzidos a partir de matérias-primas sintéticas, como as fibras de carbono (FC) tem como principais vantagens a estrutura porosa homogênea, alta ASE e valor dos poros, versatilidade quanto à sua forma de disposição (por exemplo, feltro) e por não apresentar reações oxidativas durante o processo de adsorção.^{11,12,13} Assim, dentre as matérias primas utilizadas para a produção das FC ativadas destacam-se o uso da viscose raioim, a partir da resina fenólica, poliácridonitrila (PAN) dentre outras. Especificamente, a viscose raioim obtida por meio do tratamento químico do línter de algodão e da polpa de madeira, apresenta como principais características: corpo macroscopicamente homogêneo, alta elasticidade, baixo custo de produção e comercialização.^{14,15} A produção das fibras de viscose ativadas (FVA) é feita por meio do processo de degradação térmica, composto por uma etapa de ativação em atmosfera oxidante de dióxido de carbono ou de vapor d'água, em altas temperaturas; que promovem a abertura de poros o que amplia sua capacidade adsorviva.^{15,16,17}

Nesse contexto, o objetivo deste trabalho consistiu na produção de FVA, assim como a caracterização da sua estrutura porosa por meio da adsorção/dessorção de N₂, para aplicação e avaliação da eficiência na remoção do corante azul de metileno (AM) de meio aquoso.

2. Materiais e Métodos

As amostras de viscose raioim foram fornecidas pela empresa S.A. Scavone, localizada na cidade de Itatiba, estado de São Paulo, Brasil, com espessura de 3 mm, largura de 1 m, comprimento de 10 m e gramatura de 727,96 g m⁻². As amostras eram compostas por 100% de viscose raioim com alongação de 16-24% e degradação térmica entre 180 e 205 °C, sendo essas especificações fornecidas pelo fabricante.

O sistema experimental para a produção da FVA consistiu de um forno tubular estático, fixado na posição vertical, um reator de quartzo com 800 mm de comprimento e 56 mm de diâmetro, um controlador e programador de temperatura, uma fonte de potência e um sistema de controle de fluxo dos gases dióxido de carbono (CO_2) e nitrogênio (N_2). Os experimentos foram desenvolvidos com base na programação apresentada na Figura 1, empregando taxa de aquecimento constante de 5°C min^{-1} , atmosfera inerte, com vazão de 200 mL min^{-1} até a temperatura de 200°C . Nessa temperatura, a vazão de N_2 foi interrompida e injetado gás oxidante (CO_2), com vazão de 100 mL min^{-1} . Nas etapas de carbonização/ativação (T_2), a vazão de CO_2 foi mantida fixa. A temperatura (T_2) foi variada ($400, 500, 600$ e 700°C), na presença de um estágio isotérmico (t_2 ?? t_3), que teve duração de 1 h. Após o término da isoterma, o fluxo de CO_2 foi interrompido e a amostra foi submetida novamente à atmosfera inerte durante o resfriamento, até atingir a temperatura ambiente (T_3). Após a preparação, todas as amostras foram armazenadas em saco Nasco estéril em temperatura ambiente ao abrigo de luz.

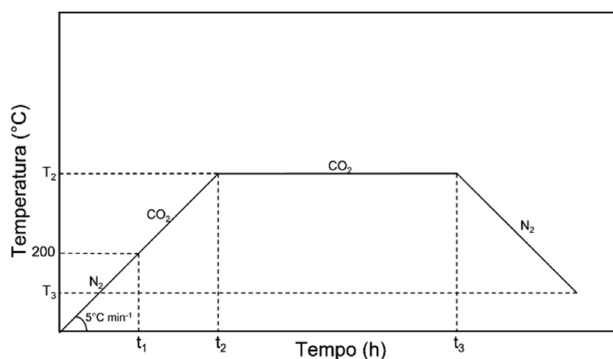


Figura 1. Processo de degradação térmica empregado na preparação das FVA

A estrutura porosa das FVA foi caracterizada por meio da adsorção de N_2 a 77K utilizando o método BET para determinação da ASE e o modelo BJH para determinar a distribuição dos volumes de poros na superfície. Inicialmente, as amostras foram inseridas no porta amostra e deixadas 24 horas em estufa a 50°C sendo direcionadas a degaseificação por 1 hora na temperatura de 100°C . Em seguida, as amostras foram submetidas ao teste de degaseificação do equipamento para verificar a disponibilidade dos sítios ativos. A amostra tendo resultado positivo, era direcionada ao ensaio de adsorção, caso contrário, a degaseificação era mantida até a amostra estar apta ao processo de adsorção. As isotermas de adsorção e parâmetros estruturais das FVA foram obtidas no *software* fornecido pelo fabricante do equipamento Autosorb-IMP, marca Quantachrome, o qual realiza a aplicação matemática do método BET para obtenção dos valores de volume de poros, microporos e área superficial específica, tratando-se dos ajustes matemáticos para *carbon black*. A fração de microporos (%) foi obtida pela razão da área de microporos (A_{micro}) pela ASE.¹⁸

Os experimentos para a remoção de AM foram realizados por meio da técnica de adsorção em leito fixo. Testes de varredura entre os comprimentos de onda de 100 a 900 nm foram realizados a fim de identificar o pico característico do azul de metileno. Dessa forma, definiu-se o comprimento de onda de 660 nm para determinar a presença de corante na solução. A concentração da solução aquosa de AM utilizada nos ensaios foi determinada pela utilização do Espectrofotômetro 800-XI, marca FEMTO. A partir de então, foi necessário definir a concentração limite de detecção do espectrofotômetro, chegando ao valor de $5,25\text{ mg L}^{-1}$, em que as soluções foram preparadas com azul de metileno da marca Synth e água deionizada.

Para o desenvolvimento dos ensaios de adsorção foram usadas condições específicas utilizando 500 mL de solução, na concentração indicada, com fibra de $2,5\text{ cm}$ de diâmetro e leito de $\frac{3}{4}$ polegadas. Os ensaios de adsorção foram realizados em regime de fluxo contínuo utilizando uma bomba peristáltica (TE-BP-01, marca Tecnal), com vazão de $49,6\text{ mL min}^{-1}$. Foi usado fluxo vertical e descendente, a fim de garantir melhor distribuição da solução sobre as amostras de fibras de viscose ativadas. Foram realizadas medições de absorvância, simultaneamente, utilizando-se a opção de cinética de adsorção do *software* do equipamento, em cubeta quartzo, com períodos determinados de 1,0 minuto. O leito de adsorção foi composto por uma amostra de fibra com espessura de $0,2\text{ cm}$ e o experimento monitorado até o momento em que o equilíbrio foi atingido, a fim de garantir saturação total da FVA até o equilíbrio. Todos os ensaios foram realizados em triplicata na temperatura de 20°C .

3. Resultados e Discussão

A Figura 2 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 obtidas para as amostras preparadas nas temperaturas de $400, 500, 600$ e 700°C .

As curvas apresentaram comportamento típico de isoterma do tipo I que, segundo Smisek e Cerny (1970), é caracterizada pela existência de um patamar que se inicia em pressões relativamente baixas, características do mecanismo de adsorção de microporos. O fenômeno de histerese também foi observado e está associado com diferentes pressões de saturação na condensação do vapor e evaporação do líquido no interior dos poros, que indica o desenvolvimento de poros do tipo cilindro e fenda.

Especificamente, a amostra preparada na temperatura de 500°C (Figura 2 (b)) mostrou que a adsorção se iniciou em pressões relativas tendendo a zero, ocorrendo a formação de uma linha bem definida denominada como “joelho”, fator que indica o desenvolvimento de microporos, os quais são responsáveis pela pressão de adsorção nesse intervalo.¹⁹ A distribuição dos tamanhos dos poros na superfície do material foi feita pelo método BJH, para as amostras de FVA preparadas nas diferentes temperaturas de ativação, é mostrada na Figura 3.

Observa-se na Figura 3 (a, b, c e d) dois picos destacados, sendo o primeiro da região de diâmetro de poro inferior a

2,0 nm, que caracteriza o desenvolvimento de microporos; seguido do segundo pico próximo da região de 4,0 nm, que

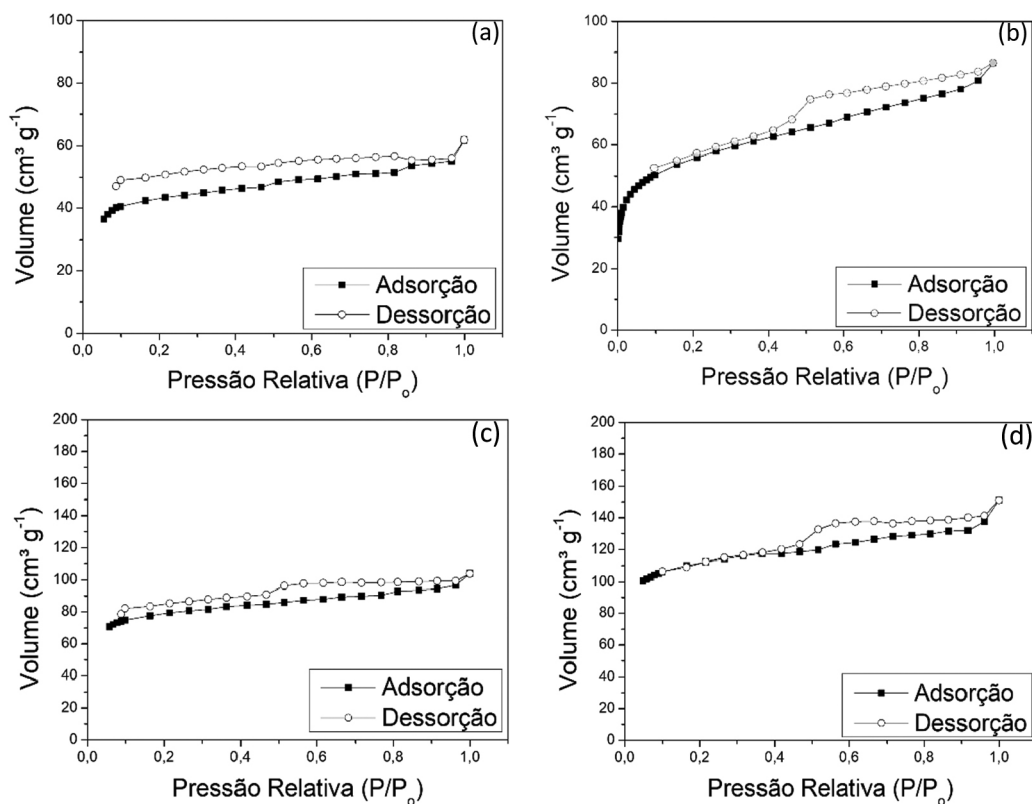


Figura 2. Isotermas de adsorção/dessorção das amostras preparadas à temperatura de (a) 400 °C, (b) 500 °C, (c) 600 °C e (d) 700 °C

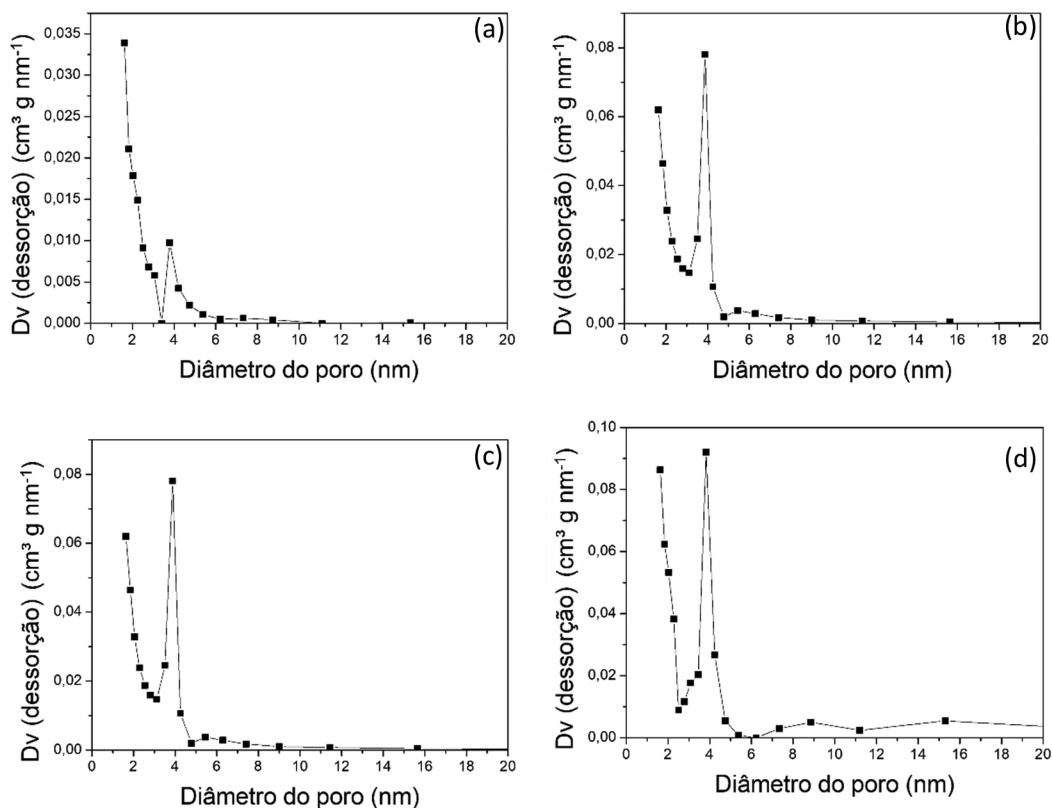


Figura 3. Distribuição do volume de poros das amostras preparadas à temperatura de (a) 400 °C, (b) 500 °C, (c) 600 °C e (d) 700 °C

Tabela 1. Rendimento em massa (%) e parâmetros da estrutura porosa das FVA

Temperatura de ativação (°C)	Rendimento em massa (%)	V _p (cm ³ g ⁻¹)	d _m (nm)	V _{micro} (cm ³ g ⁻¹)	A _{micro} (m ² g ⁻¹)	ASE (m ² g ⁻¹)	Fração de microporos (%)
400	22,41	0,095	2,97	0,043	84,4	129	65,4
500	20,06	0,134	2,69	0,105	188,0	200	94,0
600	17,08	0,161	2,75	0,087	169,0	234	72,2
700	15,73	0,234	2,23	0,186	404,7	420	96,4

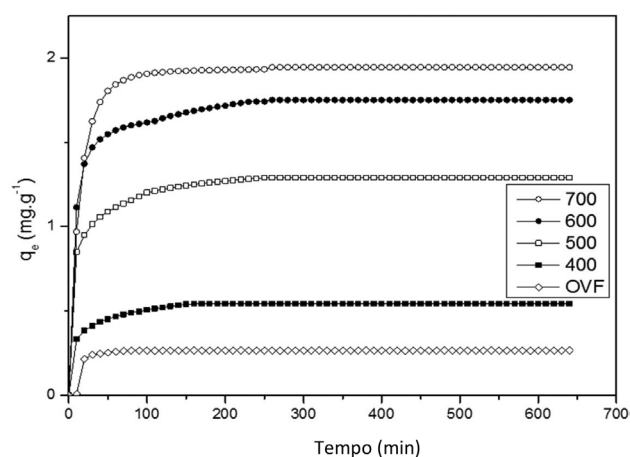
indica o desenvolvimento de mesoporos na superfície dos materiais.

A Tabela 1 apresenta os valores médios de rendimento em massa das FVA (%), volume de poros (V_p), diâmetro de poros (d_m), volume de microporos (V_{micro}), área de microporos (A_{micro}), ASE e fração de microporos (%) obtidos das isotermas de adsorção/dessorção.

Observa-se que as amostras preparadas a 500 e 700 °C apresentaram predominância de microporos em sua estrutura porosa, enquanto as amostras submetidas à temperatura de 400 e 600 °C apresentaram menores valores de fração de microporos.

Constata-se também o aumento gradativo do valor de V_p em função do aumento da temperatura de ativação, o que indica o desenvolvimento de novos sítios ativos na estrutura do material, além dos maiores valores de ASE. Apesar das diferentes temperaturas de ativação empregadas, as amostras apresentaram valores próximos de d_m da ordem de 2,66±0,27 nm.

A Figura 4 apresenta a capacidade máxima de remoção no equilíbrio (q_e) de AM em função do tempo para a fibra de viscose sem ativação (OVF) e das amostras FVA produzidas.

**Figura 4.** Isoterma de adsorção do AM

Observou-se que a OVF apresentou menor capacidade de adsorção no equilíbrio quando comparada às FVA. Nota-se que a capacidade de adsorção do AM é proporcionalmente maior para as amostras submetidas a temperaturas de ativação maiores, uma vez propiciam maiores valores de ASE (conforme apresentado na Tabela 1).^{15,20}

Verifica-se que a FVA preparada na temperatura de 400 °C foi a que apresentou menor capacidade de adsorção

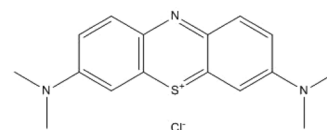
no equilíbrio e o fator refere-se à baixa incidência de mesoporos, de acordo com a Figura 3 (a) e baixa ASE de 129 m² g⁻¹, quando comparada às demais amostras.

As amostras preparadas em 500, 600 e 700 °C apresentaram maiores capacidades de adsorção, fatores que se relacionam à presença de micro e mesoporos na superfície da fibra ativada. Comparando-se os valores de fração de microporos (Tabela 1) das FVA, verifica-se que as amostras preparadas na temperatura de 500 e 700 °C apresentam valores de 94,0 e 96,4%, respectivamente, porém somente esse fator não propicia maior capacidade de adsorção, uma vez que a amostra de 500 °C apresentou valor inferior frente às temperaturas de 600 e 700 °C.

As amostras com maiores capacidades de remoção (600 e 700 °C) apresentam ASE de 234 e 420 m² g⁻¹, respectivamente. O melhor desempenho observado nas amostras preparadas a temperaturas de 700 °C refere-se ao desenvolvimento posterior de frações de mesoporos e microporos, respectivamente, uma vez que a adsorção de AM é favorecida pela presença desse tipo de poro,²¹ além do maior desenvolvimento de ASE.

Essas amostras apresentaram capacidade de remoção de AM inferiores aos apresentados pelas fibras PAN, mas, por outro lado, apresentaram capacidade de remoção semelhante às argilas ativadas.^{21,22}

Existem mecanismos distintos para descrever o fenômeno de adsorção do azul de metileno (Cloreto de Metiltionínio) na fibra ativada. Trata-se de um corante catiônico aromático e heterocíclico, verde em estado sólido, mas que produz uma coloração azulada em solução (Figura 5).

**Figura 5.** Estrutura do corante azul de metileno (Reprodução adaptada da ref. 23)

Na estrutura convencional da fibra de carbono (Figura 6) é possível encontrar camadas hexagonais paralelas formadas por carbono tetraédrico. Estas moléculas podem apresentar uma série de diferentes grupos orgânicos funcionais que possibilitam interações responsáveis pela adsorção de outras moléculas em seus sítios ativos (Figura 7).

No mecanismo I ocorre uma interação eletrostática da carga positiva no nitrogênio com o grupo carboxílico

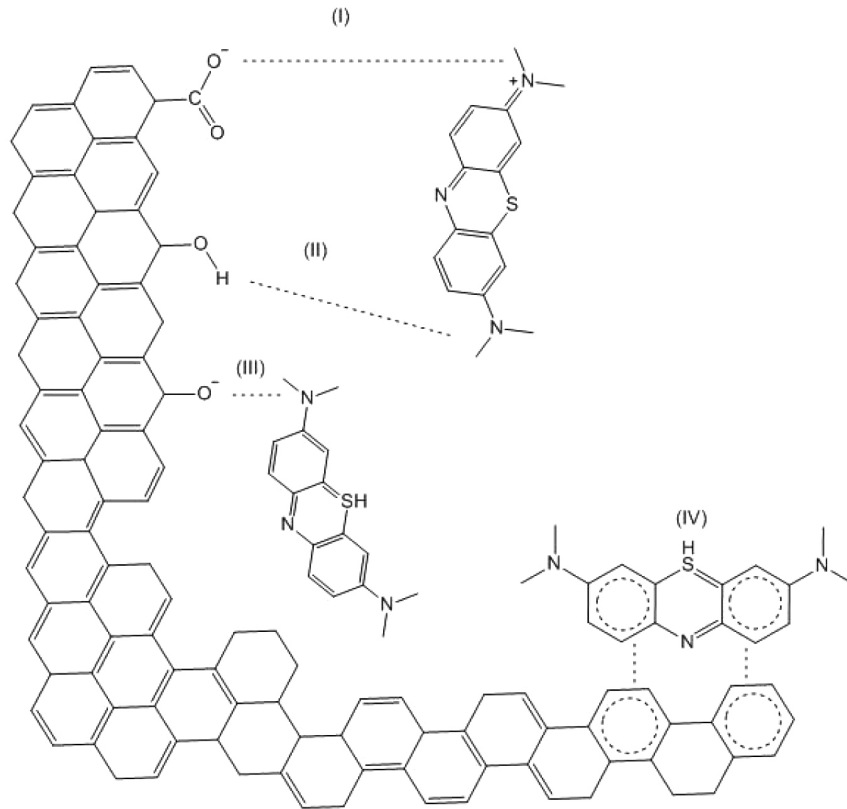


Figura 6. Estrutura convencional das Fibras de Carbono. I) Grupos carboxílicos. II) Grupo carbonil. III) Grupo hidroxil. IV) Lactona (Reprodução adaptada da ref. 23)

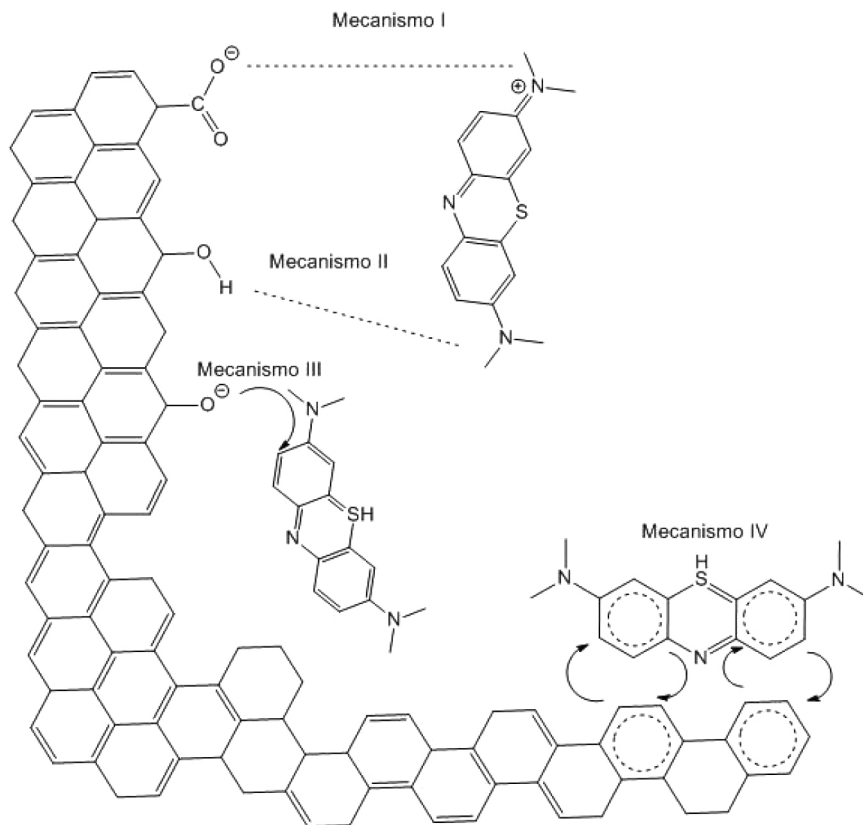


Figura 7. Mecanismo de interação do Azul de Metileno-FTV (Reprodução adaptada da ref. 23)

(ânion carboxilato), ligações de hidrogênio ocorrem no mecanismo II entre o hidrogênio da hidroxila presente na FTV e o nitrogênio do AM. Propõe-se no mecanismo III que o grupo carbonil da FTV atua como doador de elétrons para o anel aromático do AM. Compostos aromáticos são essencialmente fisissorvidos por outros anéis aromáticos essencialmente por interações de dispersão entre elétrons-p dos anéis presentes no material dessorvente e dessorvido, como é possível ilustrar no mecanismo IV.^{24,25}

Outro mecanismo importante para a adsorção é a fixação da faixa de pH no qual o experimento deverá ser executado. Devido as principais interações responsáveis pela adsorção serem de natureza eletrostática entre ânions ou grupos funcionais desprotonados do sítio ativo com o AM, o excesso de íons H⁺ provenientes de um meio ácido resulta no enfraquecimento da eficácia de interação dos sítios ativos uma vez que esses íons atuam protonando os íons (Bases conjugadas) carboxilatos e alcoxi. Estudos definiram a adsorção do AM em função do pH e estabeleceram que em meio neutro a alcalino a adsorção é praticamente igual, sendo que em valores mais ácidos (menores que 4) há um decréscimo de, pelo menos, 50% na adsorção. Nesse experimento, a faixa de pH foi constante para todos os ensaios (entre 5 e 6), sendo esse valor o resultante da solução de AM 5,25 mg L⁻¹.²⁵

O tamanho da molécula a ser adsorvida e dos poros também têm papéis cruciais na adsorção, uma vez que mesmo havendo múltiplos pontos de ligação intermolecular compatíveis da molécula com o poro, moléculas maiores que os poros presentes na FVA, não conseguiriam ser adsorvidas efetivamente. Pelekani e Snoeyink (2000) obtiveram uma largura para o AM de 1,43 nm o que se adequa bem ao diâmetro médio das partículas de FVA obtidas (2,66±0,27 nm).²⁶

4. Conclusão

As amostras de FVA apresentaram desenvolvimento de novos sítios ativos com diâmetro médio de 2,66 nm. As amostras submetidas à temperatura de ativação de 500 e 700 °C apresentaram estrutura predominantemente microporosa (superior a 90%) e a presença de mesoporos de forma mais representativa.

Os ensaios de remoção do corante permitiram constatar o desenvolvimento de ASE fator que favorece o fenômeno de adsorção. A formação de novos sítios ativos possibilitou a remoção parcial/total do AM e maiores tempos de exposição da FVA quando comparados à fibra de viscose que não recebeu tratamento térmico.

Para as temperaturas empregadas, constata-se que as amostras submetidas às temperaturas de 600 e 700 °C apresentaram melhores desempenhos no processo de adsorção devido à maior ASE e incidência de estrutura micro e mesoporosa na superfície do material, os quais são cruciais para a remoção do corante.

As amostras preparadas à temperatura de 700 °C apresentaram maiores capacidades de remoção do AM no equilíbrio, indicando então ser a temperatura adequada para a preparação de materiais com alta ASE e estrutura microporosa.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Referências Bibliográficas

- Gupta, V. K.; Gupta, B.; Rastogi, A.; Agarwal, S.; Nayak, A.; A comparative investigation on adsorption performances of mesoporous activated carbon prepared from waste rubber tire and activated carbon for a hazardous azo dye–Acid Blue 113. *Journal Hazardous Materials* **2011**, *186*, 891. [Crossref]
- Kumar, K. V.; Sivanesan, S.; Isotherms for Malachite Green onto rubber wood (*Hevea brasiliensis*) sawdust: comparison of linear and non-linear methods. *Dyes Pigments* **2007**, *72*, 124. [Crossref]
- Malik, P. K.; Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of acid yellow 36. *Dyes Pigments* **2003**, *56*, 239. [Crossref]
- Sousa, J. C.; Pereira, N. C.; Silva, M. L. M. C.; Ferro, R.; Production and characterization of water-steam activated carbons made from sugarcane bagasse and molasses pellets. *Acta Scientiarum Technology* **2012**, *34*, 13. [Crossref]
- Sadaf, S.; Bhatti, H. N.; Batch and fixed bed column studies for the removal of Indosol Yellow BG dye by peanut husk. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2014**, *45*, 541. [Crossref]
- Silva, P. H. R.; Barbosa, J. G.; Barella, R. A.; Araújo, A. B. C.; Ostroski, I. C.; Comparative study of the adsorption of cadmium and zinc on activated bone char. *Acta Scientiarum Technology* **2017**, *39*, 215. [Crossref]
- Nejadshafiee, V.; Islami, M. R.; Intelligent-activated carbon prepared from pistachio shells precursor for effective adsorption of heavy metals from industrial waste of copper mine. *Environmental Science and Pollution Research* **2020**, *27*, 1625. [Crossref]
- Rombaldo, C. F. S.; Mendez, M. O. A.; Lisboa, A. C.; Coutinho, A. R.; Brazilian natural fiber (jute) as raw material for activated carbon production. *Anais da Academia Brasileira de Ciências* **2014**, *86*, 2137. [Crossref]
- Chiarello, L. M.; Barcellos, I. O.; Spengler, G.; Roza, D. E.; Treatment of acidic dyes solutions by adsorption in soybean meal. *Acta Scientiarum Technology* **2012**, *34*, 97. [Crossref]
- Wang, S.; Zhu, Z. H.; Characterization and environmental application of an Australian natural zeolite for basic dye removal from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* **2006**, *136*, 946. [Crossref]

11. Yao, Y. Y.; Wang, L.; Sun, L. J.; Zhu, S.; Huang, Z. F.; Mao, Y. J.; Lu, W. Y.; Chen, W. X.; Efficient removal of dyes using heterogeneous Fenton catalysts based on activated carbon fibers with enhanced activity. *Chemical Engineering Science* **2013**, *101*, 424. [[Crossref](#)]
12. Sun, L. J.; Yao, Y. Y.; Wang, L.; Mao, Y. J.; Huang, Z. F.; Yao, D. C.; Lu, W. Y.; Chen, W. X.; Efficient removal of dyes using activated carbon fibers coupled with 8hydroxyquinoline ferric as a reusable Fenton-like catalyst. *Chemistry Engineering Journal* **2014**, *240*, 413. [[Crossref](#)]
13. Ko, Y. G.; Choi, U. S.; Kim, J. S.; Park, Y. S.; Novel synthesis and characterization of activated carbon fiber and dye adsorption modeling. *Carbon* **2002**, *40*, 2661. [[Crossref](#)]
14. Morgan, P.; Carbon fibers and their composites. 1 ed, Taylor & Francis Group, 2005.
15. Pastor, A. C.; Rodríguez-Reinoso, F.; Marsh, H.; Martinez, M. A.; Preparation of activated carbon cloths from viscous rayon. Part I. Carbonization procedures. *Carbon* **1999**, *37*, 1275. [[Crossref](#)]
16. Plens, A. C. O.; Monaro, D. L. G.; Coutinho, A. R.; Adsorption of SO_x and NO_x in activated viscose fibers. *Anais da Academia Brasileira de Ciências* **2015**, *87*, 1149. [[Crossref](#)]
17. Brasquet, C.; Rousseau, B.; Szwarczkopf, E.; Le Cloirec P.; Observation of activated carbon fibers with SEM and AFM correlation with adsorption data in aqueous solution. *Carbon* **2000**, *38*, 407. [[Crossref](#)]
18. Brunauer S.; Emmet P. H.; Teller E.; Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society* **1938**, *60*, 309. [[Crossref](#)]
19. Yagub, M. T.; Sen, T. K.; Ang, H. M.; Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics of Methylene Blue Adsorption by Pine Tree Leaves. *Water, Air, & Soil Pollution* **2012**, *223*, 5267. [[Cross Ref](#)]
20. Rodríguez-Reinoso, F.; Pastor, A. C.; Marsh, H.; Martínez, M. A.; Preparation of activated carbon cloths from viscous rayon - Part II: physical activation processes. *Carbon* **2000**, *38*, 379. [[Crossref](#)]
21. 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](#)]
22. Marcuzzo, J. S.; Cuña, A.; Tancredi, N.; Polidoro, H. A.; Otani, S.; Otani, C.; Microporous activated carbon fiber felt produced from brasilian textile pan fiber. X *Encontro Brasileiro sobre Adsorção* **2014**, Guarujá, SP, Brasil. [[Crossref](#)]
23. Vargas, A. M. M.; Cazetta, A. L.; Kunita, M. H.; Silva, T. L.; Almeida, V. C.; Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (*Delonix regia*): Study of adsorption isotherms and kinetic models. *Chemical Engineering Journal* **2011**, *168*, 722. [[Crossref](#)]
24. Weng, C. H.; Pan, Y. F.; Adsorption of a cationic dye (methylene blue) onto spent activated clay. *Journal Hazardous Materials* **2007**, *144*, 355. [[Crossref](#)]
25. Moreno-Castilla, C.; Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon* **2011**, *42*, 83. [[Crossref](#)]
26. Pelekani, C. Snoeyink, V. L.; Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: the importance of pore size distribution. *Carbon* **2000**, *38*, 1423. [[Crossref](#)]