

Modificação das características de adsorção do bagaço de cana para remoção de azul de metileno de soluções aquosas

Modification of the sorptive characteristics of sugarcane bagasse for removing methylene blue from aqueous solutions

W. L. L. Silva & S. P. Oliveira

¹Programa de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal de Mato Grosso, 78060-900, Cuiabá-MT, Brasil

weberlara@gmail.com

(Recebido em 13 de março de 2012; aceito em 26 de setembro de 2012)

O bagaço de cana de açúcar tem sido estudado como um biossorvente para remoção do corante azul de metileno de soluções aquosas através do método de batelada. Neste estudo, o bagaço foi modificado com ácido sulfúrico com o intuito de aumentar sua capacidade de adsorção. A caracterização foi feita por infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e ponto de carga zero (pH_{pzc}). Foram estudados os efeitos do pH e da concentração do corante na capacidade de adsorção. A adsorção do corante foi favorável em pH 8,0 para o bagaço natural e pH 10,0 para o bagaço modificado. Os modelos de adsorção de Sips e Temkin mostraram maior afinidade com os dados experimentais do bagaço natural e modificado respectivamente. A capacidade máxima de adsorção encontrada para o bagaço natural foi de 31,791 mg g⁻¹ e de 38,227 mg g⁻¹ para o bagaço modificado.

Palavras-chave: Adsorção; bagaço de cana; azul de metileno

The sugar cane bagasse has been studied as a biosorbent to remove the methylene blue aqueous solution through the batch method. In this study, bagasse was modified by sulphuric acid to enhance sorption capacity. The characterization was made by infrared (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) and point of zero charge (pH_{pzc}). The effects of pH and dye concentration on adsorption capacities were studied. Methylene blue uptake was favorable at pH 8,0 for natural bagasse and, pH 10,0 to modified bagasse. The adsorption models of Sips and Temkin showed better affinity with the experimental data of natural and modified bagasse respectively. The maximum adsorption capacity found for the natural bagasse was 31,791 mg g⁻¹ and 38,227 mg g⁻¹ for the modified bagasse.

Keywords: Adsorption; sugarcane bagasse; methylene blue

1. INTRODUÇÃO

Os efeitos da contaminação de rios e lagos com corantes provocam, além da poluição visual, sérios danos à fauna e flora destes locais sendo que a maior preocupação ambiental com os corantes é sua absorção e reflexão da luz solar na água, o que interfere no crescimento de bactérias a um nível insuficiente para degradação biológica de impurezas.(1,2)

O azul de metileno é um corante catiônico, e algumas de suas aplicações incluem, utilização na indústria têxtil (tingimento de algodões e lãs), como indicador redox, tinturas temporárias para cabelo, tingimentos de papéis e etc. (3,4) Ainda que o azul de metileno não seja tão tóxico quanto os metais pesados, a ingestão e a exposição aguda pode causar efeitos prejudiciais à saúde como aumento batimentos cardíacos, dor de cabeça intensa, náuseas, vômitos, diarreia e necrose do tecido humano.(5,6)

Muitos métodos são utilizados para a remoção de corantes a partir de sistemas de águas residuais, tais como, floculação, coagulação, precipitação, adsorção, filtração por membranas, técnicas eletroquímicas, ozonização e descoloração fúngica.(7) Dentre estes, a adsorção é processo mais eficaz em muitos casos.(4,8) Neste processo, o carvão ativado é o adsorvente mais utilizado comercialmente para remoção de corantes, mas seu alto custo pode restringir seu uso.(7,9) Deste modo, vem se acentuando a busca por materiais que possam substituir o carvão ativado. Entre estes materiais dito não-convencionais disponíveis na natureza e de baixo custo destacam-se argilas (10), zeólitas (11), sílica gel (12), quitosana (13), casca de laranja (14),

casca de arroz (15), bagaço de cana (16), serragem de madeira (17), borra de café (18), resíduos sólidos de cortumes (1) e entre outros.

Dentre estes materiais pode-se destacar o bagaço de cana, que é um subproduto da produção do álcool e açúcar, considerado o resíduo agroindustrial obtido em maior quantidade no Brasil. Embora seja utilizado na produção de energia das próprias caldeiras das destilarias, há um excedente de bagaço que poderia ser utilizados para outros fins, como por exemplo, na remoção de corantes de efluentes industriais.(19) O bagaço de cana é constituído principalmente de lignina (18%), celulose (45%) e hemicelulose (28%).(20,21) Estes três polímeros biológicos possuem funções que podem ser quimicamente reagidos para produzir materiais com propriedades novas.(22)

Assim sendo, o presente trabalho tem como objetivo avaliar o desempenho tanto do bagaço de cana *in natura*, quanto do quimicamente modificado com ácido sulfúrico, na remoção do corante azul de metileno em soluções aquosas. Objetiva também buscar um entendimento do equilíbrio da interação de adsorção da interface líquido/sólido.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Soluções e reagentes

A solução estoque ($5,020 \text{ g L}^{-1}$) do corante azul de metileno foi preparada pela dissolução em água deionizada. Através da solução estoque, foi possível preparar soluções nas concentrações desejadas para o processo de batelada. A fim de se ajustar o pH das soluções, foram preparadas soluções de HCl (Aldrich), NaOH (Aldrich) a $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. Para determinar os pontos de carga zero (pH_{pcz}) dos adsorventes foram preparadas soluções de KNO_3 (Aldrich) e HNO_3 (Anidrol) a $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. Os pHs das soluções foram aferidos em pHmetro (pH 21 pH mV meter HANNA) equipado com eletrodo de vidro (HI 1110B HANNA).

2.2. Preparações dos materiais adsorventes

O bagaço de cana utilizado neste trabalho foi preparado em laboratório a partir da cana de açúcar oriunda do Estado de Mato Grosso, coletada na forma de resíduo urbano. Inicialmente o bagaço foi lavado com água destilada e seco por 3 horas em estufa a $150 \text{ }^\circ\text{C}$. Em seguida, o material foi pulverizado e homogeneizado em moinho de panela e cilindros de carbetto de tungstênio (AMEF) por 90 segundos, a fim de se obter partículas com diâmetro entre 2 a 3 cm.

Para o tratamento com ácido sulfúrico, o bagaço de cana de açúcar foi suspenso sob constante agitação mecânica durante 18 h a $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, em uma solução de ácido sulfúrico à $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com uma relação sólido-líquido de $0,025 \text{ g mL}^{-1}$. Após este período, o bagaço de cana modificado (BCM) foi filtrado e lavado com água deionizada. O pH foi ajustado até pH 7,0 e o material resultante permaneceu em estufa por 24 h a $40 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.3. Caracterização dos materiais adsorventes

Os adsorventes BC e BCM foram caracterizados por infravermelho e microscopia eletrônica de varredura. Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos com um espectrofotômetro de marca Varian, modelo 660-IR - Series, com transformada de Fourier (FTIR), utilizando pastilhas de KBr com 1% de amostra, na faixa de $4000 \text{ a } 450 \text{ cm}^{-1}$. As fotomicrografias dos adsorventes foram obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura de marca JEOL modelo JSM-5900LV, com aceleração de 5 kV e ampliação de 600 vezes.

O ponto de carga zero do BC e BCM foi determinado pelo método de adição de massa,(23) onde quantidades fixas $0,1000 \text{ g}$ dos adsorventes foram colocados em frascos de polietileno juntamente com $45,0 \text{ mL}$ de solução de KNO_3 . O valor do pH inicial (pH_0) da solução foi ajustado entre 2,0 a 10,0 pela adição de soluções de NaOH e HNO_3 , em seguida o volume da solução em cada frasco foi ajustado para $50,00 \text{ mL}$. As suspensões foram então agitadas por 48 h a $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Ao final, as amostras foram centrifugadas e aferido o valor do pH final (pH_f) de

cada filtrado. O valor do ponto de carga zero (pH_{pcz}) corresponde à faixa onde o pH da solução se mantém constante, ou seja, $pH_0 - pH_f$ é igual a zero.(24)

2.4. Estudo da remoção do corante e do equilíbrio de adsorção

A avaliação da remoção do corante azul de metileno (MB) pelos adsorventes foi feita usando o método de batelada. Para esses experimentos, quantidades fixas dos adsorventes 0,2000 g foram colocados em frascos de polietileno (80,0 mL) e dissolvidas em 20,0 mL de água deionizada. Alíquotas do corante foram adicionadas ao sistema, e posteriormente, o volume da solução em cada frasco foi ajustado para 40,0 mL obtendo-se concentrações na faixa de 31,37 a 251,00 mg L⁻¹. Um estudo prévio do tempo de contato para o sistema atingir o equilíbrio foi realizado, e dessa forma os frascos foram agitados por 24 h a 25 ± 1 °C.

Do mesmo modo o efeito do pH foi verificado na faixa entre 2,0 a 10,0. Os adsorventes foram separados das soluções aquosas, através da centrifugação a 2400 rpm por 10 min.

A concentração final do corante remanescente nas soluções foi determinada por espectrofotometria, em um espectrofotômetro (SP 2000 UV BEL Photonics). As medidas de absorbância foram feitas no comprimento de onda de máxima absorção do MB (660 nm). A quantidade do corante adsorvida pelos adsorventes foi calculada pela aplicação da Equação (1): (25)

$$q_e = \frac{(C_0 - C_f) \cdot V}{m} \quad (1)$$

onde q_e é a quantidade adsorvida do corante em mg pelo adsorvente em g, C_0 é a concentração inicial do corante em contato com o adsorvente (mg L⁻¹) e C_f é a concentração final do corante em contato com o adsorvente (mg L⁻¹), m é a massa do adsorvente (g) e V é o volume da solução do corante em contato com o adsorvente (L).

Nos processos de adsorção normalmente prima-se por escolher equações que tenham a característica de ser facilmente linearizáveis e conseqüentemente estimar os parâmetros graficamente.(26) Os modelos empregados estão apresentados Tabela 1.

Tabela 1: Modelos de isotermas de adsorção

Modelos	Equações	Ref.
Langmuir	$q_e = \frac{q_m \cdot a_L \cdot C_e}{1 + a_L \cdot C_e}$	(27,28)
Freundlich	$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n_F}$	(29)
Temkin	$q_e = B \ln A + B \ln C_e$	(30)
Sips	$q_e = \frac{q_m \cdot k_s \cdot C_e^{1/n_s}}{1 + k_s \cdot C_e^{1/n_s}}$	(25,31)

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização do BC e BCM

O espectro FTIR do BC (Figura 1) é coerente com a literatura.(32) Onde a banda larga em 3450 cm⁻¹ indica a existência de grupos O-H relacionadas a celulose presente na amostra.

O pico observado em 2925 cm⁻¹ pode ser atribuído ao estiramento de vibração do grupo C-H_n (alifático + aromático) presentes na lignina. O sinal entre 1650 cm⁻¹ e 1750 cm⁻¹, é devido aos grupos carboxílicos, presentes na lignina e hemicelulose.(33) As bandas de estiramento dos grupos carbonila (1550-1750 cm⁻¹), são consideradas “região de impressão digital do bagaço de cana”. As bandas 1058 cm⁻¹, 1250 cm⁻¹ e 1165 cm⁻¹ são devido às vibrações C-O que se estende aos éteres e alcoóis, o que confirma a presença de estrutura de lignina no bagaço de cana.

Para o BCM, foi observado um pequeno aumento da intensidade relativa dos picos 1165 cm^{-1} e 1058 cm^{-1} e um alongamento do pico 1032 cm^{-1} devido às vibrações C-O de éteres e alcoóis, podendo ser indicativo de uma possível oxidação parcial desses grupos funcionais.

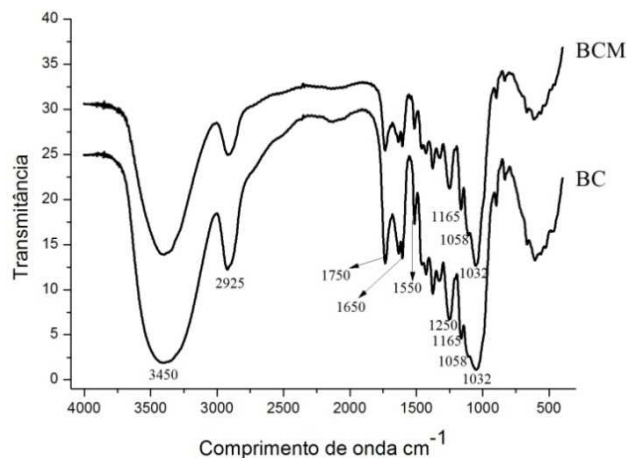


Figura 1: Espectros de infravermelho BC e BCM.

A Figura 2 mostra as fotomicrografias do BC e BCM. Nelas podem ser observado que há pouca diferença na morfologia das superfícies das amostras, no entanto, tal diferença sugere um aumento dos poros aparentes no BCM. O tratamento do bagaço de cana com ácido sulfúrico proporcionou um aumento na proporção de superfícies ativas, bem como, a eliminação de componentes solúveis presentes no mesmo, tais como taninos, resinas, açúcares redutores, entre outros, que conseqüentemente contribuíram na adsorção do corante MB. (34)

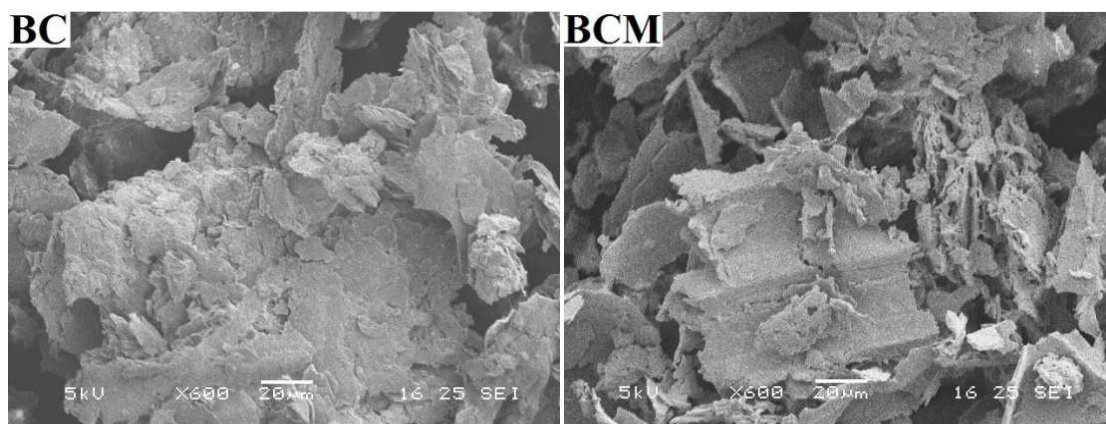


Figura 2: Fotomicrografias BC e BCM.

3.2. Estudo da remoção de azul de metileno

Comparando as isotermas de adsorção mostradas na Figura 3, observa-se um aumento na adsorção do MB pelo BCM em comparação com BC, onde a adsorção máxima atingida pelo BCM foi de $38,227\text{ mg g}^{-1}$, e para BC foi de $31,791\text{ mg g}^{-1}$. O aumento na capacidade de adsorção pode ser atribuído a um aumento na área específica da superfície e um aumento no volume dos poros, pois a adsorção de moléculas de corantes é limitada em poros mais estreitos, devido a suas grandes estruturas moleculares, portanto, a presença de áreas de superfície e poros mais amplos sempre resulta em uma melhor capacidade de adsorção de corantes. (10,35)

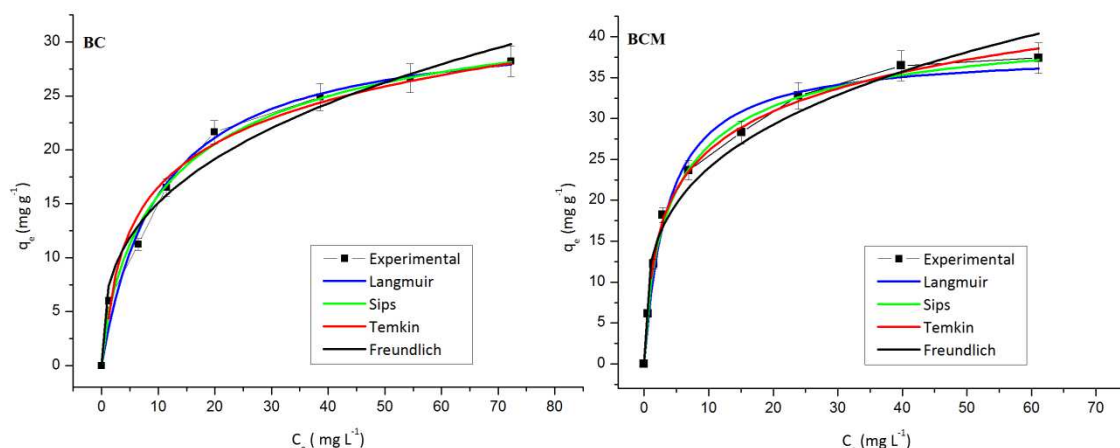


Figura 3: Modelos de isoterma de adsorção de MB para BC e BCM a 25 ± 1 °C.

As formas das isotermas indicam comportamentos do tipo L3 e L2 para o BC e BCM respectivamente, tais modelos são normalmente associados com a adsorção de um soluto iônico (por exemplo, cátions de metais e corantes iônicos), em conjunto com uma fraca competição com as moléculas do solvente.(36)

Os modelos que apresentaram os melhores ajustes com as isotermas experimentais do BC e BCM foram os modelos de Sips e Temkin respectivamente. Os parâmetros foram estimados por regressão não-linear (Tabela 2). Diferente dos modelos de regressão lineares, em que a qualidade e principalmente a validade do ajuste são simplesmente avaliadas por meio de diagnósticos de regressão. No caso não linear, além de diagnósticos usuais, outros procedimentos devem ser seguidos. Esses procedimentos, particulares dos modelos de regressão não lineares, são úteis na avaliação da extensão do comportamento não-linear. Os coeficientes de determinação encontrados para os modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Sips apresentaram valores maiores que 0.96.

Tabela 2: Resumo dos parâmetros das isotermas para BC e BCM

Modelos		Parâmetros			
Langmuir					
	q_m	a_L	R^2	χ^2	
BC	31,791	0,099	0,989	1,351	
BCM	38,227	0,277	0,988	2,331	
Freundlich					
	K_f	n	R^2	χ^2	
BC	6,831	2,906	0,979	2,554	
BCM	12,331	3,467	0,971	5,993	
Temkin					
	A	B	R^2	χ^2	
BC	5,799	3,184	0,971	2,418	
BCM	6,892	10,221	0,995	0,637	
Sips					
	q_m	K_s	n_s	R^2	χ^2
BC	36,086	0,132	1,303	0,993	1,040
BCM	43,220	0,295	1,356	0,996	0,872

A comparação da capacidade máxima de adsorção (Langmuir) do corante MB em vários adsorventes é apresentado na Tabela 3. Ela mostra que o BC e BCM estudados neste trabalho possuem uma boa capacidade de adsorção em relação à outros adsorventes.

Tabela 3: Comparação da capacidade de máxima de adsorção (Langmuir) do MB em diferentes adsorventes.

Adsorventes	q_m (mg g^{-1})	Referências
Castanha de caju*	68,72	(37)
Casca de arroz	40,58	(3)
BCM	38,22	Neste trabalho
BC	31,79	Neste trabalho
Casca de banana	20,80	(38)
Borra de café	18,73	(39)
Casca de laranja	18,60	(38)
Casca de avelã*	8,82	(40)
Caroço de damasco*	4,11	(40)

* Carvão ativado

O ponto de carga zero para BC e BCM são 4,04 e 5,16 respectivamente. As maiores quantidades de corante adsorvido pelos dois adsorventes em valores de pH superiores a 5,0 pode ser explicado considerando as interações eletrostáticas entre a carga de superfície dos adsorventes. Onde a adsorção de cátions é favorecida em $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$, enquanto que a adsorção de ânions é favorecida em $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$.(41)

A remoção do MB aumentou com a elevação dos valores pH no intervalo de 5,0 a 8,0 para o BC, onde a adsorção máxima ocorreu em pH 8,0. Para o BCM a remoção do corante foi mais efetiva no intervalo de pH entre os valores 4,0 e 10,0, sendo que a adsorção máxima ocorreu em pH 10,0. Assim a remoção do corante MB é mais eficaz quando se eleva os valores de pH (Figura 4). A baixa de adsorção de azul de metileno em pH ácido pode ser atribuído à presença de íons H^+ em excesso, que competem com o corante pelos sítios de adsorção. Com o aumento do pH do sistema, a quantidade de sítios carregados positivamente diminuem, enquanto os sítios carregados negativamente aumentam.(42) Segundo Al-Ghouti *et al.* (2003) a capacidade de adsorção de corantes catiônicos aumenta com o aumento do pH, enquanto para corantes aniônicos um efeito oposto é observado.(40)

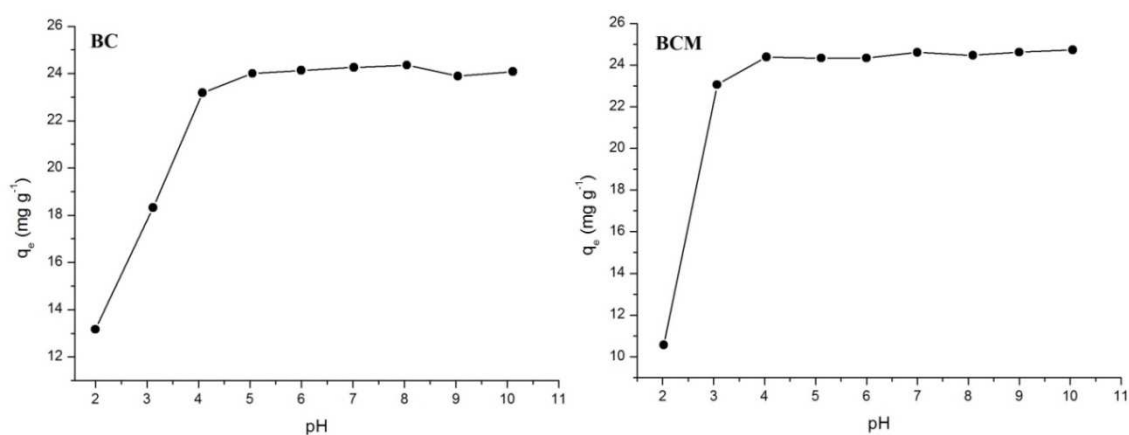


Figura 4: Influência do pH no processo de adsorção do MB na superfície dos adsorventes BC e BCM.

4. CONCLUSÃO

O bagaço de cana natural e o quimicamente modificado com ácido sulfúrico apresentaram-se como bons adsorventes na remoção de azul de metileno de soluções aquosas. Ambos mostraram uma boa capacidade de adsorção do corante na interface sólido/líquido. A equação de Sips forneceu os melhores resultados na predição dos dados de equilíbrio para o sistema BC/MB, assim como, a equação de Temkin apresentou maior afinidade com o sistema BCM/MB. A

capacidade máxima de adsorção foi de 31,791 e 38,227 mg g⁻¹ para BC e BCM respectivamente. O incremento na capacidade de adsorção de BCM em relação a BC pode ser atribuído a um aumento na superfície de contato do adsorvente devido ao tratamento com ácido sulfúrico. Assim sendo com os dados obtidos será possível aplicar o BCM em amostras reais de efluentes industriais, e comparar as capacidades máximas de adsorção de ambos os estudos. E também como perspectiva de trabalhos futuros, utilizar este material em testes de dessorção.

5. AGRADECIMENTOS

Ao LME/LNNano/CNPEM pelo suporte técnico durante o trabalho de microscopia eletrônica, ao LAMUTA/DRM/UFMT, ao IF/UFMT, ao LACI/DEQUI/UFMT. E também a CNPq e a CAPES pelo suporte financeiro.

1. Dallago RM, Smaniotto A, Oliveira LCA. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. *Química Nova*. 2005;28:433–7.
2. Ofomaja AE. Kinetic study and sorption mechanism of methylene blue and methyl violet onto mansonia (*Mansonia altissima*) wood sawdust. *Chemical Engineering Journal*. 2008;143(1-3):85–95.
3. Vadivelan V, Kumar KV. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2005;286(1):90–100.
4. Xing Y, Liu D, Zhang LP. Enhanced adsorption of methylene blue by EDTAD-modified sugarcane bagasse and photocatalytic regeneration of the adsorbent. *Desalination*. 2010;259(1-3):187–91.
5. Senthilkumaar S, Varadarajan PR, Porkodi K, Subbhuraam CV. Adsorption of methylene blue onto jute fiber carbon: kinetics and equilibrium studies. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2005;284(1):78–82.
6. Ghosh D, Bhattacharyya KG. Adsorption of methylene blue on kaolinite. *Applied Clay Science*. 2002;20(6):295–300.
7. Bhattacharyya KG, Gupta SS. Pb(II) uptake by kaolinite and montmorillonite in aqueous medium: Influence of acid activation of the clays. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2006;277(1-3):191–200.
8. McKay G, Porter JF, Prasad GR. The removal of dye colours from aqueous solutions by adsorption on low-cost materials. *Water, Air, & Soil Pollution*. 1999;114(3):423–38.
9. Robinson T, McMullan G, Marchant R, Nigam P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*. 2001;77(3):247–55.
10. Gil A, Assis FCC, Albeniz S, Korili SA. Removal of dyes from wastewaters by adsorption on pillared clays. *Chemical Engineering Journal*. 2011;168(3):1032–40.
11. Dal Bosco SM, Jimenez RS, Carvalho WA. Aplicação da zeólita natural escolecita na remoção de metais pesados de efluentes industriais: competição entre os cátions e processo de dessorção. *Eclética Química*. 2004;29:47–56.
12. Airoldi C, Farias RF. O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais. *Química Nova*. 2000;23:496–503.
13. Cestari AR, Vieira EFS, Matos JDS, Anjos DSC. Determination of kinetic parameters of Cu(II) interaction with chemically modified thin chitosan membranes. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2005;285(1):288–95.
14. Sivaraj R, Namasivayam C, Kadirvelu K. Orange peel as an adsorbent in the removal of Acid violet 17 (acid dye) from aqueous solutions. *Waste Management*. 2001;21(1):105–10.
15. Guo Y, Yang S, Fu W, Qi J, Li R, Wang Z, et al. Adsorption of malachite green on micro - and mesoporous rice husk - based active carbon. *Dyes and Pigments*. 2003;56(3):219–29.
16. Saad SA, Isa KM, Bahari R. Chemically modified sugarcane bagasse as a potentially low - cost biosorbent for dye removal. *Desalination*. 2010;264:123–8.
17. Garg VK, Amita M, Kumar R, Gupta R. Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: a timber industry waste. *Dyes and Pigments*. 2004;63(3):243–50.
18. Azouaou N, Sadaoui Z, Djaafri A, Mokaddem H. Adsorption of cadmium from aqueous solution onto untreated coffee grounds: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;184:126–34.

19. Teixeira FA, Pires AV, Nascimento PVN. Bagaço de cana-de-açúcar na alimentação de bovinos. *Revista Eletrônica de Veterinária*. 2007;(6):1–9.
20. Garg UK, Kaur MP, Garg VK, Sud D. Removal of Nickel(II) from aqueous solution by adsorption on agricultural waste biomass using a response surface methodological approach. *Bioresource Technology*. 2008;99(5):1325–31.
21. Demirbas A. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;167:1–9.
22. Mulinari DR, Silva MLCP. Adsorption of sulphate ions by modification of sugarcane bagasse cellulose. *Carbohydrate Polymers*. 2008;74(3):617–20.
23. Balistrieri LS, Murray JW. The surface chemistry of goethite (α FeOOH) in major ion seawater. *Am J Sci*. 1981;281(6):788–806.
24. Wang L, Zhang J, Wang A. Removal of methylene blue from aqueous solution using chitosan-g-poly(acrylic acid)/montmorillonite superadsorbent nanocomposite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2008;322:47–53.
25. Royer B, Cardoso NF, Lima EC, Vaghetti JCP, Simon NM, Calvete T, et al. Applications of Brazilian pine-fruit shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions - Kinetic and equilibrium study. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;164(2-3):1213–22.
26. Klug M, Sanches MNM, Laranjeira MCM, Fávere VT, Rodrigues CA. Analysis of adsorption isotherms of Cu(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II) by N-(3,4-dihydroxybenzyl) chitosan using nonlinear regression method. *Química Nova*. 1998;21(4):410–3.
27. Allen SJ, Gan Q, Matthews R, Johnson PA. Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu. *Bioresource Technology*. 2003;88(2):143–52.
28. Ho YS, Porter JF, McKay G. Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems. *Water Air and Soil Pollution*. 2002;141:1–33.
29. Freundlich HMF. Über die adsorption in lösungen, zeitschrift für physikalische chemie. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 1906;57:385–470.
30. Hameed BH. Equilibrium and kinetics studies of 2,4,6-trichlorophenol adsorption onto activated clay. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2007;307:45–52.
31. Sips R. On the structure of a catalyst surface. *Journal of Chemical Physics*. 1948;16(5):490–5.
32. Bilba K, Ouensanga A. Fourier transform infrared spectroscopic study of thermal degradation of sugar cane bagasse. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 1996;38:61–73.
33. Garg UK, Kaur MP, Garg VK, Sud D. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agricultural waste biomass. *Journal of Hazardous Materials*. 2007;140:60–8.
34. Martín-Lara MA, Rico ILR, Vicente ICA, García GB, Hoces MC. Modification of the sorptive characteristics of sugarcane bagasse for removing lead from aqueous solutions. *Desalination*. 2010;256:58–63.
35. Valix M, Cheung WH, McKay G. Roles of the textural and surface chemical properties of activated carbon in the adsorption of acid blue dye. *Langmuir*. 2006;22(10):4574–82.
36. Giles CH, Smith DL, Huitson A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1974;47(3):755–65.
37. Kumar P, Ramalingam S, Sathishkumar K. Removal of methylene blue dye from aqueous solution by activated carbon prepared from cashew nut shell as a new low - cost adsorbent. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2011;28(1):149–55.
38. Annadurai G, Juang RS, Lee DJ. Use of cellulose - based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*. 2002;92(3):263–74.
39. Franca AS, Oliveira LS, Ferreira ME. Kinetics and equilibrium studies of methylene blue adsorption by spent coffee grounds. *Desalination*. 2009;249(1):267–72.
40. Aygun A, Yenisooy-Karakas S, Duman I. Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2003;66(2):189–95.
41. Tagliaferro GV, Pereira PHF, Rodrigues LA, Silva MLCP. Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (V) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea. *Química Nova*. 2011;34:101–5.
42. Batzias FA, Sidiras DK. Simulation of dye adsorption by beech sawdust as affected by pH. *Journal of Hazardous Materials*. 2007;141(3):668–79.
43. Al-Ghouti MA, Khraisheh MAM, Allen SJ, Ahmad MN. The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth. *Journal of Environmental Management*. 2003;69(3):229–38.

