

Preparación, caracterización y estudios texturales de carbones activados obtenidos a partir de yerba mate y su utilización para la remoción de fenol y Cr (III) en solución acuosa

C. de Piante Vicin¹, P. Húmpola¹, H. Odetti¹, R. Fonseca Correa²,
J.C. Moreno Piraján² y L. Giraldo Gutierrez³

¹Laboratorio de Investigación de Química General e Inorgánica. Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas- UNL- Paraje el pozo C.C. 242, Santa Fe, 3000, Argentina. ²Laboratorio de Sólidos Porosos y Calorimetría, Facultad de Ciencias- UNIANDES- Carrera 1a No. 18-A-10 Bogotá, 11001000, Colombia. ³Departamento de Química. Universidad Nacional de Colombia. Carrera 30, calle 45, Bogotá, 11001000, Colombia.

Preparation, characterization and textural studies of activated carbons obtained from yerba mate and its application for the removal of phenol and Cr (III) from aqueous solution

Preparació, caracterització i estudis texturals de carbons activats obtinguts a partir de herba mate, i la seva utilització per a la remoció de fenol i del Cr(III) en solució aquosa

RECEIVED: 11 MAY 2017; REVISED: 26 DECEMBER 2017; ACCEPTED: 28 DECEMBER 2017

SUMMARY

Activated carbons were synthesized from yerba mate by different chemical and physical treatments, and were studied for the removal of phenol and Cr (III) from aqueous solutions. A textural characterization of the carbonaceous materials was made and the BET specific area, pore volume, size and pore size distribution and possible heterogeneity of the surfaces were calculated using the density functional theory (NL/QSDFT). The type and amount of oxygenated superficial groups were determined using the Boehm method; point of zero charge; scanning electron microscopy and Fourier transform infrared spectroscopy in a diffuse reflectance cell.

The experimental data of phenol and Cr(III) adsorption in aqueous solutions were analyzed using the Sips model. The largest surface area corresponds to the sample named CYMFQ, with 454 m².g⁻¹. The sample named CYMF is the most suitable for the removal of phenol, with a maximum capacity of 0.0040 mol.g⁻¹, and CYMFQ is the most suitable for the removal of chromium with a maximum capacity of 9.66 mg.g⁻¹.

Key words: Adsorption; activated carbon; yerba mate.

RESUMEN

Se sintetizaron carbones activados partiendo de yerba mate con distintos tratamientos químicos y físicos y se los estudió para la remoción de fenol y Cr(III) en soluciones acuosas. Se realizó la caracterización textural de los materiales carbonosos y se calculó área específica BET; volumen, tamaño y distribución tamaños de poros y posibles heterogeneidades de la superficie, empleando teoría de funcionales de densidad (NL/QSDFT); tipo y cantidad de grupos oxigenados superficiales por el método de Boehm; punto de carga cero; microscopía electrónica de barrido y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier en celda de reflectancia difusa. Los datos experimentales de la adsorción de fenol y Cr(III) en solución acuosa fueron interpretados empleando modelo de Sips. El mayor área superficial corresponde a la muestra CYMFQ con 454 m².g⁻¹. CYMF resultó ser la más adecuada para la remoción de fenol, con capacidad máxima de 0.0040 mol.g⁻¹. CYMFQ resultó ser la más adecuada para la remoción de cromo con capacidad máxima de 9.66 mg.g⁻¹.

Palabras claves: Adsorción; carbón activado; yerba mate.

*Corresponding author: cecilia.dpv@gmail.com

RESUM

Es van sintetitzar carbons activats partint d'herba mate amb diferents tractaments químics i físics i es van estudiar per a la remoció de fenol i Cr(III) en solucions aquoses. Es va realitzar la caracterització textural dels materials carbonosos i es va calcular l'àrea específica BET; el volum, la mida i la distribució de les mides dels porus i possibles heterogeneïtats de la superfície, emprant la teoria dels funcionals de la densitat (NL / QS-DFT); tipus i quantitat de grups oxigenats superficials pel mètode de Boehm; punt de càrrega zero; microscòpia electrònica de rastreig i espectroscòpia infraroja per transformada de Fourier en cel·la de reflectància difusa. Les dades experimentals de l'adsorció de fenol i Cr(III) en solució aquosa van ser interpretats emprant model de Sips. La major àrea superficial correspon a la mostra CYMFQ amb 454 m².g⁻¹. La CYMF va resultar ser la més adequada per a la remoció de fenol, amb capacitat màxima de 0,0040 mol.g⁻¹. La CYMFQ va resultar ser la més adequada per a la remoció de crom amb capacitat màxima de 9.66 mg.g⁻¹.

Paraules clau: Adsorció; carbó activat; herba mate.

INTRODUCCIÓN

Una de las principales aplicaciones de la adsorción en el tratamiento de agua potable y residual es la eliminación de compuestos orgánicos e inorgánicos, siendo el carbón activado el adsorbente más usado para este objetivo¹.

Los carbones activados se pueden producir a partir de sólidos carbonosos ya sean de origen sintético o natural. Los precursores juegan un papel principal debido a que influyen en características y propiedades del carbón activado resultante. Además, las propiedades del carbón activado también serán consecuencia del tipo, reactivos y condiciones de activación, temperatura de carbonización, presencia de impurezas inorgánicas y otros².

Debido a que prácticamente cualquier material que tiene un contenido inorgánico bajo y un alto contenido de carbono, puede ser utilizado como un precursor para la producción de carbón activado, en los últimos años muchos investigadores han reportado el uso de subproductos o desechos agrícolas lignocelulósicos para este propósito. Entre ellos podemos mencionar carozos de aceitunas³, cáscaras de naranja⁴, semillas de eucalipto⁵, tuza de maíz⁶, cáscara de avellana⁷, cáscaras de banana⁸, residuos de té⁹, y muchos otros¹⁰. Dichos materiales se pueden convertir en carbón activado a través de pirólisis en condiciones controladas con o sin activación, ya sea química, física o una combinación de ambas^{11,12}. La yerba mate (*Ilex paraguariensis*) es un árbol originario de Sud América que crece en una región que abarca la zona limítrofe entre los países de Argentina, Brasil y Paraguay. Sus hojas, una vez procesadas, son utilizadas como infusión estimulante natural, tónica, diurética y antioxidante¹².

La presencia de fenol en aguas residuales se genera a partir de industrias químicas, farmacéuticas, de fabricación de papel, caucho, madera, tintes, y de plaguicidas; es altamente tóxico y dañino¹³. La contaminación de los cursos de agua por metales pesados se ha convertido en una cuestión particularmente crítica en todo el mundo, debido a su impacto en la salud humana y ambiental. A diferencia de otro tipo de contaminantes, los metales pesados no son biodegradables y pueden acumularse. El cromo (Cr) es un contaminante común existente en los efluentes de industrias como el curtido del cuero, textil, galvanoplastia, y pigmentos^{14,15,16}.

En este trabajo, se utilizaron carbones obtenidos a partir de yerba mate con distintos tratamientos químicos y físicos, para la remoción de fenol y Cr(III) en soluciones acuosas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Preparación de los carbones activados:

Se sintetizaron carbones activados partiendo de yerba mate con tamaños de partículas en el orden de 2 mm. El precursor empleado fue caracterizado por análisis termogravimétrico (TG/DTG) empleando un equipo de análisis simultáneo, marca HITACHI, modelo STA7000. Las condiciones del ensayo fueron: gas: N₂, 80 mL.min⁻¹; programa de temperatura: 303-723 K, 2 K.min⁻¹; masa de muestra: 5.844 mg; tipo y material de crisol: Alúmina. Posteriormente se impregnó con ácido fosfórico al 40% v/v durante 24 horas a 353 K y se eliminó el exceso por lavado con filtración al vacío, hasta pH constante igual o superior a 4.50. Se carbonizó 100 g. de material seco a 723 K con velocidad de calentamiento de 2 K.min⁻¹ y temperatura final de 3 horas, en horno tubular Carbolite™ bajo flujo de N₂ de 80 mL.min⁻¹. La activación física se realizó con CO₂ a 1123 K y flujo de 100 mL.min⁻¹, con una velocidad de calentamiento de 275 K.min⁻¹, durante 2 horas¹⁷. Las muestras obtenidas fueron: carbonizado de yerba mate (CYM), carbonizado de yerba mate con activación física (CYMF), carbonizado de yerba mate con activación química (CYMQ) y carbonizado de yerba mate con activación física y química (CYMFQ).

Caracterización textural de los carbones activados:

La caracterización textural de los carbones activados se realizó mediante adsorción física de N₂ a 77.4 K empleando un sortómetro IQ2 Quantachrome Instruments. El análisis de los datos se realizó en diferentes rangos de presión (p/p⁰). El área específica BET fue calculada utilizando un rango p/p⁰ establecido por el método propuesto por Rouquerol y col.¹⁸; para el análisis de volumen, tamaño y distribución de tamaños de poros, y posibles heterogeneidades de la superficie se aplicó teoría de funcionales de densidad (NLDFT/QSDFT) en un rango de p/p⁰ 10⁻⁷-1.

La superficie de los diferentes carbones activados fue analizada por microscopía electrónica de barrido (SEM) utilizando un microscopio JEOL modelo JSM

6490-LV. Las imágenes fueron tomadas con voltajes de aceleración de 20 kV¹⁹.

Determinación de grupos ácidos y básicos oxigenados por el método de Boehm

El procedimiento se desarrolló según el método de titulación descripto por Boehm²⁰. Se tomó una masa de aproximadamente 0.1 g de cada muestra en una serie de erlenmeyers con tapón esmerilado, donde luego se agregó 100 mL de las siguientes soluciones: 0.05 mol.L⁻¹ de HCl, 0.05 mol.L⁻¹ de NaOH, 0.025 mol.L⁻¹ de Na₂CO₃, 0.05 mol.L⁻¹ de NaHCO₃ y 0.05 mol.L⁻¹ de NaOC₂H₃. Se realizó la experiencia por duplicado para cada una de las soluciones. Los erlenmeyers fueron tapados y se incubaron en baño termostático a 298 K por 24 horas. Luego de la incubación, se separó el sólido por filtración y se colectaron los sobrenadantes, tomándose 2 alícuotas de 10.00 mL de cada uno y se titularon con HCl 0.05 mol.L⁻¹ los sobrenadantes básicos y con NaOH 0.05 mol.L⁻¹ los sobrenadantes ácidos.

Estudio por espectroscopia infrarroja

La determinación de los grupos funcionales superficiales de los diferentes carbones activados se complementó con espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), utilizando un equipo Nicolet Impact 410 FT-I, utilizando una celda de reflectancia difusa. La muestra se pulverizó y se convirtió en pellet con KBr¹⁹.

Determinación del punto de carga cero

50 mL de una solución 0.01 mol.L⁻¹ de NaCl se preparó y se añadió a una serie de erlenmeyers. Luego sus pH fueron ajustados en el rango entre 2 y 11 con intervalo de 0.50, utilizando soluciones 0.01 mol.L⁻¹ de HCl y 0.01 mol.L⁻¹ de NaOH. Después de obtenido el valor constante de pH inicial, se agregaron 0.100 g ± 0.0010 g de los carbones en estudio en cada erlenmeyer y se incubó por 48 horas con agitación cada 12 horas²¹.

Adsorción de fenol en solución acuosa

Un volumen de 10.00 mL de solución de fenol, de concentración inicial entre 0.05 y 0.5 mol.L⁻¹, se puso en contacto con 0.2000 g ± 0.0015 g, de los carbones en estudio. Las isothermas se incubaron con agitación y temperatura constante (303 K), hasta alcanzar el equilibrio (72 hs.). La concentración de equilibrio (C_{eq}) e inicial de las soluciones, se obtuvo determinando su absorción a los 272 nm utilizando espectrofotómetro UV-Visible Perkin Elmer, modelo Lambda 20.

Adsorción de cromo en solución acuosa

Se preparan soluciones de 20, 50, 100, 150, 200 y 500 mg.L⁻¹ a partir del Cr₂(SO₄)₃·15H₂O marca BDH (British Drug Houses LTD) de alta pureza (≥ 99%). Las isothermas a pH=5.5, se incubaron con agitación y temperatura constante (298 K), hasta alcanzar el equilibrio (96 hs.). La concentración de Cr(III) en solución acuosa inicial y la de equilibrio (C_{eq}) se determinó por espectroscopia de absorción atómica, utilizando un espectrofotómetro de Absorción Atómica Perkin Elmer, AAnalyst 800; las determinaciones se

hicieron por llama, utilizando curva de calibrado con patrones certificados.

Modelos de isothermas de adsorción

Para el ajuste de las isothermas de adsorción se utilizó el modelo de Sips (1948), el cual dota al modelo de Freundlich de un límite finito cuando la concentración es lo suficientemente alta. La diferencia con el modelo de Langmuir es un parámetro adicional n_{LF} ; cuando $n = 1$ se simplifica a la isoterma de Langmuir. Por lo tanto, puede definirse n_{LF} como un parámetro de la heterogeneidad de la superficie. A bajas concentraciones de adsorbato, la ecuación se reduce a la isoterma de Freundlich, mientras que a altas concentraciones, predice la monocapa de adsorción característica de la isoterma de Langmuir^{19, 22}.

$$q = q_m \frac{(K_{LF}C_{eq})^{1/n_{LF}}}{1+(K_{LF}C_{eq})^{1/n_{LF}}}$$

donde q es la cantidad adsorbida en el equilibrio (mol.g⁻¹), q_m es la capacidad máxima de adsorción de Langmuir-Freundlich (mol.g⁻¹), C_{eq} es la concentración del adsorbato en el equilibrio (mol.L⁻¹), K_{LF} una constante de equilibrio para sólidos heterogéneos y n_{LF} es el parámetro de heterogeneidad.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis termogravimétrico del precursor

La curva de TG (Figura 1) muestra una pérdida de masa de aproximadamente 6% en el rango 292 – 488 K producto de la deshidratación de la muestra. La mayor pérdida de masa (52%) se observa en el rango de 488 – 616 K, lo que indica la descomposición térmica de los componentes lignocelulósicos: celulosa, hemicelulosas y lignina. Por encima de 616 K la pérdida de masa es menor (18%), indicando que la estructura fundamental del carbonizado se generó aproximadamente a 616 K; por lo tanto, esta sería la temperatura mínima de carbonización/activación para la producción de carbones activados a partir de yerba mate. Del análisis DTG podemos concluir que la descomposición térmica de los compuestos lignocelulósicos se produce en una sola etapa, con un pico máximo en 598 K.

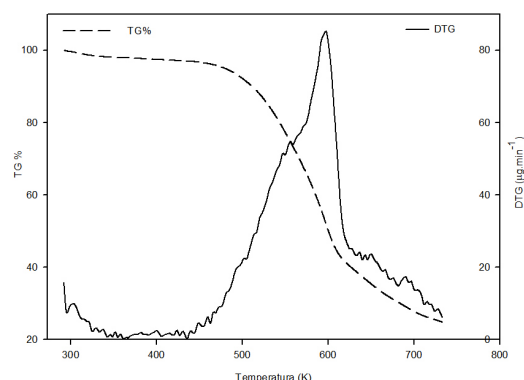


FIGURA 1. Análisis termogravimétrico del precursor

Caracterización textural de las muestras

Del análisis de las isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77.4 K, se observa solo en la muestra CYMFQ (Figura 2), que a bajas presiones es cóncava respecto al eje de la presión relativa (p/p^0), luego aumenta linealmente y finalmente se vuelve convexa. La isoterma descripta es del tipo II y la total reversibilidad de la isoterma de adsorción-desorción, indica ausencia del lazo de histéresis y condensación capilar en mesoporos. Para las muestras de carbones activados restantes se evidencia la ausencia de llenado de poros a bajas presiones y los volúmenes adsorbidos son muy bajos, lo que determinaría una superficie específica poco desarrollada. Para la muestra CYMFQ se obtuvo un valor de superficie específica BET de $454 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Para el análisis de la distribución de tamaños de poros (Figura 3) empleando funcionales de densidad, se seleccionó el modelo de cálculo teniendo en cuenta diferentes texturas de pared de los poros (homogénea - NLDFT - y rugosa - QSDFT) y los tipos de poros presentes comúnmente en carbones activados (ranuras y combinados ranura/cilíndrico). Para CYMFQ, el mejor ajuste en la isoterma experimental fue obtenido con el modelo QSDFT y forma de poro combinado (ranura/cilíndrico).

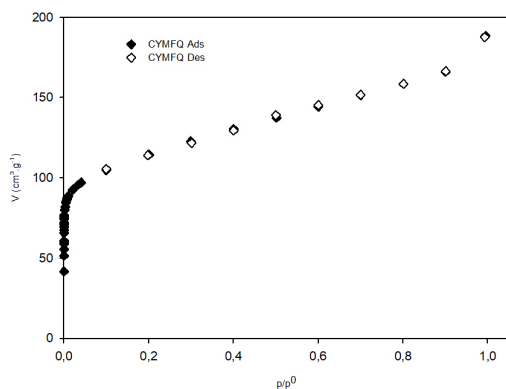


FIGURA 2. Isoterma de adsorción-desorción de N_2 a 77.4 K por parte de la muestra CYMFQ

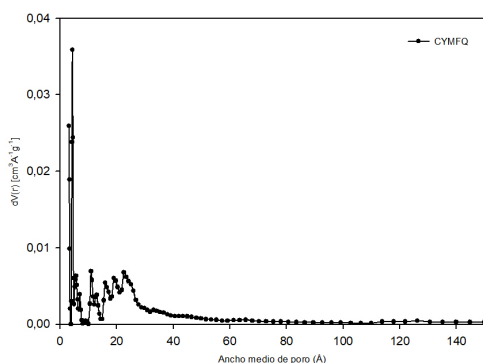


FIGURA 3. Distribución de tamaños de poro en CYMFQ por QSDFT

Las figuras 4 (a), (b), (c), (d) muestran las micrografías SEM de los carbones activados estudio. Se pueden destacar las características porosas del carbón CYMFQ, donde el desarrollo textural es mayor, de acuerdo con lo

observado en el comportamiento de la isoterma de adsorción-desorción de N_2 a 77.4 K y distribución de tamaño de poro.

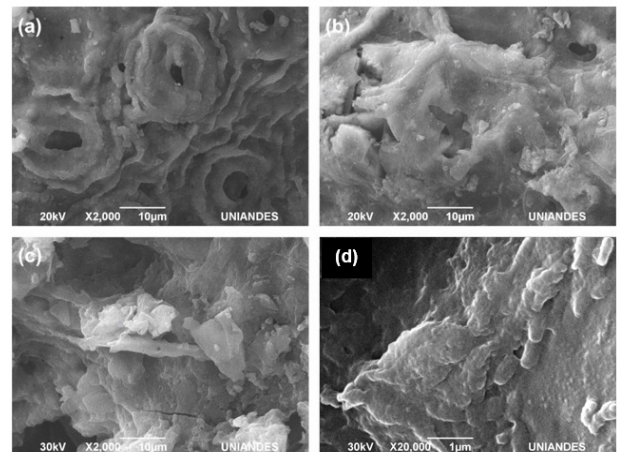


FIGURA 4. Micrografías SEM: a) CYM b) CYMF c) CYMQ d) CYMFQ*

*Se muestra a mayor aumento para destacar las propiedades texturales

Las figuras 5 (a), (b), (c), (d) muestra que hay cuatro bandas de interés en los espectros FTIR: una de ellas situada entre 3600 y 3200 cm^{-1} asociada a vibraciones de grupos hidroxilos en alcoholes y agua quimisorbida. Entre 1680 - 1550 cm^{-1} aparece también en las cuatro muestras una banda asociada a grupos quinonas y ceto-enol. Entre los 1500 - 1100 cm^{-1} aparece en las figuras 5 (a), (c) y (d) una banda asociada a grupos carboxil-carbonatos y entre 1370 - 1160 cm^{-1} una banda perteneciente a grupos lactonas en las figuras 5 (b), (c) y (d).

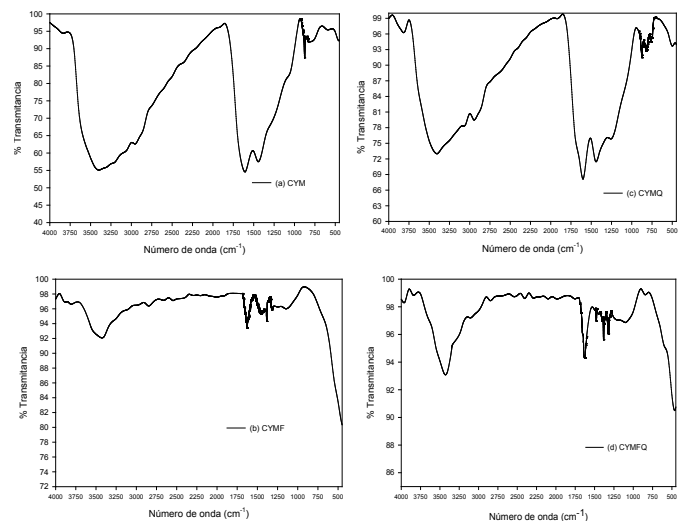


FIGURA 5. Espectros FTIR a) CYM b) CYMF c) CYMQ d) CYMFQ

Determinación de la química superficial

La tabla 1 muestra los resultados de la química superficial y el punto de carga cero de los cuatro carbones activados. Para CYM se observa un PCC de 9.06 y una baja acidez de la superficie, asociada a la ausencia de algunos grupos ácidos de bajo pKa (carboxilos). CYMQ se destaca por un descenso en el PCC, debido a las propiedades ácidas del impregnante empleado e

incremento de grupos oxigenados ácidos de bajo pKa (carboxilos), con la consecuente y marcada disminución de los grupos básicos totales. CYMFQ incrementa los grupos básicos y los grupos oxigenados ácidos del tipo carbonilos, favorecido esto posiblemente por la mayor incorporación de heteroátomos de oxígeno debido al proceso de activación física.

Tabla 1: Boehm y PCC (mmol consumido/gramo)

Muestra	PCC	Carboxilos	Lactonas	Fenoles	Carbonilos	Básicos totales
CYM	9.06	0.00	2.65	0.08	9.73	4.91
CYMF	9.58	7.30	2.61	1.48	5.34	6.80
CYMQ	6.98	7.68	2.17	1.58	6.61	3.94
CYMFQ	7.00	5.55	5.94	1.18	12.79	7.01

Adsorción de fenol y cromo en solución acuosa

En las figuras 6 y 7 se muestra el comportamiento experimental de la adsorción de fenol y cromo en solución acuosa. El criterio de selección de estas muestras fue considerado de acuerdo con el método de síntesis, el análisis textural y químico y las características particulares de cada adsorbato en la adsorción.

Para la adsorción de fenol se observa que la muestra CYMF desarrolla mayor capacidad de adsorción, en cambio para CYMFQ disminuye notablemente. Esto puede deberse a que la activación química genera mayor número de grupos químicos en la superficie que permiten la unión con el solvente y el posterior bloqueo para el acceso del fenol a los poros más energéticos (microporos), lugar donde ocurre preferentemente la adsorción.

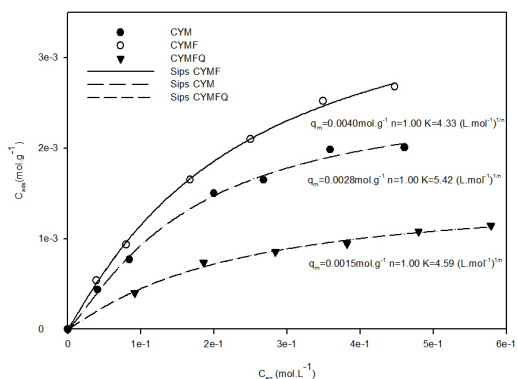


FIGURA 6. Adsorción de fenol en solución acuosa.

Tabla 2. Coeficientes de correlación para modelos de ajustes teóricos para la adsorción de fenol en solución acuosa

MUESTRA	LANGMUIR	FREUNDLICH	SIPS
CYM	0.977	0.975	0.994
CYMF	0.977	0.957	0.998
CYMFQ	0.990	0.987	0.991

Para la adsorción de cromo, se observa un ligero incremento a bajas concentraciones de la cantidad adsorbida en CYMFQ, no siendo esta representativa a medida que aumenta la concentración en el equilibrio. El tratamiento químico con posterior activación física favorece, en CYMFQ, el desarrollo de una elevada área superficial con mayor probabilidad de distribuir grupos oxigenados ácidos básicos, que permiten la unión del ion cromo.

Tabla 3: Coeficientes de correlación para modelos de ajustes teóricos para la adsorción de Cr(III) en solución acuosa

MUESTRA	LANGMUIR	FREUNDLICH	SIPS
CYMQ	0.948	0.951	0.981
CYMFQ	0.963	0.959	0.976

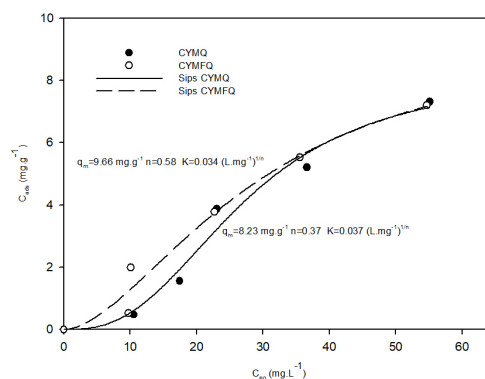


FIGURA 7. Adsorción de Cr(III) en solución acuosa (ajuste Sips)

El modelado de los datos experimentales, muestra una tendencia más favorable para el modelo de tres parámetros de Sips (Langmuir-Freundlich) en ambos sistemas (tablas 2 y 3). Además, el modelo de Sips estima favorablemente la capacidad máxima de adsorción. Esto se atribuye a que, a bajas concentraciones, los datos son modelados de manera acorde al crecimiento exponencial de la cantidad adsorbida propuesto por Freundlich, y a altas concentraciones muestra la tendencia característica en forma de "plateau", de acuerdo con el modelo de Langmuir.

CONCLUSIONES

Se trabajó con carbones activados obtenidos mediante diferentes tratamientos físicos y químicos del precursor yerba mate, pudiendo optimizar las condiciones de síntesis a partir del análisis termogravimétrico, previamente realizado.

Se realizó la caracterización textural y química de los carbones previamente mencionados. Como resultado de ello, se obtuvieron muestras con marcada diferencia textural, siendo CYMFQ quien desarrollo mejor estas propiedades, especialmente el área específica y el desarrollo de microporos con heterogeneidades geométricas y energéticas.

Para las muestras restantes, no fue posible encontrar propiedades texturales satisfactorias para su empleo como buen adsorbente. Sin embargo el desarrollo de la química superficial fue determinante para las aplicaciones de estos carbones activados en procesos de adsorción en soluciones acuosas.

Para las aplicaciones estudiadas, las muestras de sólidos porosos empleadas mostraron diferentes capacidades de adsorción para controlar la retención de los mismos a partir de soluciones acuosas a bajas concentraciones.

Los modelos de análisis de los datos de la adsorción de fenol y el ion cromo en solución acuosa, mostraron mayor correlación estadísticas con el estudio experimental, para el modelo de tres parámetros de Sips.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen a los convenios marco existentes entre la Universidad Nacional del Litoral, Universidad de Los Andes y la Universidad Nacional de Colombia.

BIBLIOGRAFÍA

1. Leyva, R. Importancia y Aplicaciones de la Adsorción En Fase Líquida. *En Sólidos porosos: preparación, caracterización y aplicaciones*. Ediciones Uniandes: Bogotá, 2007, pp 155-221.
2. Shafeeyan, M.S.; Daud, W.M.A.W; Houshmand, A.; Shamiri, A. A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2010**, *89*, 143–151.
3. Spahis, N.; Addoun, A.; Mahmoudi, H.; Ghafour, N. Purification of water by activated carbon prepared from olive stones. *Desalination* **2008**, *222*, 519–27.
4. Sha, L.; Xueyi, G.; Ningchuan, F.; Qinghua, T. Adsorption of Cu^{2+} and Cd^{2+} from aqueous solution by mercapto-acetic acid modified orange peel. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2009**, *73*, 10–14.
5. Mojica-Sánchez, L.C.; Ramirez-Gomez, W.M.; Blanco-Martínez, D.A; Giraldo, L.; Rincón-Silva, N.G.; Moreno-Piraján, J.C. Síntesis de carbón activado proveniente de semillas de Eucalipto por activación física y química. *Afinidad. Revista de Química Teórica y Aplicada* **2012**, *69*, 203-210.
6. Fonseca, R. A.; Giraldo, L.; Moreno-Piraján, J. C. Estudio cinético de la adsorción de Ni^{2+} desde solución acuosa sobre carbones activados obtenidos de residuos de tuza de maíz (*Zea mays*) *Afinidad. Revista de Química Teórica y Aplicada* **2014**, *71*, 207–213.
7. Karaçetin, G.; Sivrikaya, S.; Imamoğlu, M. Adsorption of methylene blue from aqueous solutions by activated carbon prepared from hazelnut husk using zinc chloride. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2014**, *110*, 270–276.
8. Liu, R. L.; Liu, Y.; Zhou, X. Y.; Zhang, Z. Q.; Zhang, J.; Dang, F. Q. Biomass-derived highly porous functional carbon fabricated by using a free-standing template for efficient removal of methylene blue. *Bioresour. Technol*, **2014**, *154*, 138–147.
9. Borah, L.; Goswami, M.; Phukan, P. Adsorption of methylene blue and eosin yellow using porous carbon prepared from tea waste: Adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics study. *J. Environ. Chem. Eng.* **2015**, *3*, 1018–1028.
10. Yahya, M.A.; Z. Al-Qodah, Z.; Zanariah Ngah, C.W. Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2015**, *46*, 218–235.
11. Menéndez Díaz, J.A.; Martín-Gullón, I. Types of carbons adsorbents and their production. In *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation* Bandosz, T. J. Ed.; Elsevier: Amsterdam, Países Bajos; 2006, p 9.
12. Linhares, B.; Trevisan Weber, C.; Foletto, E.; Silva Paz, D.; Mazutti, M.A y Carvalho Collazzo, G. Activated carbon prepared from yerba mate used as a novel adsorbent for removal of tannery dye from aqueous solution. *Environmental Technology*, **2013**, *34*:16, 2401-2406.
13. Rincón-Silva, N. G; Moreno-Piraján, J. C.; Giraldo, L. Equilibrium, kinetics and thermodynamics study of phenols adsorption onto activated carbon obtained from lignocellulosic material (*Eucalyptus globulus* labill seed), *Adsorption*, **2016**, *22*, 33–48.
14. Zhang, Y.-J.; Ou, J.-L.; Duan, Z.-K; Xing, Z.-J.; Wang, Y. Adsorption of Cr(VI) on bamboo bark-based activated carbon in the absence and presence of humic acid. *Colloids Surf., A*, **2015**, *481*, 108–116.
15. Fonseca-Correa, R.; Giraldo, L.; Moreno-Piraján, J.C. Trivalent chromium removal from aqueous solution with physically and chemically modified corncob waste. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2013**, *101*, 132–141.
16. Liu, H.; Liang, S.; Gao, J.; Ngo, H.H.; Guo, Z.; Li, Y.; Wang, J. Enhancement of Cr(VI) removal by modifying activated carbon developed from *Zizania caduciflora* with tartaric acid during phosphoric acid activation. *Chem. Eng. J.*, **2014**, *246*, 168–174.
17. Giraldo, L.; Moreno-Piraján, J.C.: Synthesis of activated carbon mesoporous from coffee waste and its application in adsorption zinc and mercury ions from aqueous solution. *E-J. Chem.* **2012**, *9*, 938–948.
18. Thommes, M.; Cychosz, K.A.; Neimark, A.V. Advanced physical adsorption characterization of nanoporous carbons. In *Novels Carbons Adsorbent*, Tascón, J.M.D, Ed., Elsevier: Great Britain, 2012; p 107-145.
19. Húmpola, P.; Odetti, H.; Moreno-Piraján, J.C.; Giraldo, L. Activated carbons obtained from agroindustrial waste: textural analysis and adsorption environmental pollutants. *Adsorption*, **2016**, *22*, 23–31.
20. Boehm, H.P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon*, **2002**, *40*, 145–149.
21. Lopez-Ramon, M.V.; Stoeckli, F.; Moreno-Castilla, C.; Carrasco-Marin, F. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. *Carbon*, **1999**, *37*, 1215–1221.
22. Foo, K.Y.; Hameed, B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem. Eng. J.*, **2010**, *156*, 2–10.