

BIOCHAR PROVENIENTE DO RESÍDUO DA OLIVICULTURA: POTENCIAL DE USO NA ADSORÇÃO DE NIMESULIDA

Íris Nunes Raupp¹, Alaor Valério Filho¹, Ana Rosa Costa Muniz¹, Gabriela Silveira da Rosa¹

¹ Universidade Federal do Pampa/Campus Bagé

1. INTRODUÇÃO

A poluição de águas residuais por produtos farmacêuticos tem gerado grande preocupação ambiental. Os poluentes emergentes são prejudiciais ao meio ambiente e à saúde humana [1]. Alguns países baniram a comercialização e o uso de alguns medicamentos, devido aos seus efeitos hepatotóxicos e lesões gastrointestinais [1,2]. Cerca de 30 a 90% da concentração dos fármacos consumidos mundialmente pela população não é totalmente metabolizada em humanos e são excretados como compostos ativos [3,4]. Em geral, os medicamentos têm alta solubilidade em água e não são completamente removidos em estações de tratamento de água convencionais [1,2,5,6]. Entre esses contaminantes está a nimesulida, que é um anti-inflamatório geralmente prescrito para reduzir febre e dores relacionadas à artrite reumatoide [7].

A literatura reporta uma variedade de métodos que podem ser aplicados no tratamento de água para remoção de fármacos, como coagulação-floculação e flotação [8], sedimentação e biotransformação, biofiltração, precipitação química [2,9], filtração de areia [10], ozonização [9] e adsorção [1,7]. O método de adsorção é um dos melhores processos disponíveis para a remoção de poluentes de efluentes líquidos [11], devido à alta eficiência de remoção, simplicidade na operação, viabilidade ambiental e possibilidade de regenerar e reutilizar o adsorvente após a adsorção [12–14]. Estudos têm sido desenvolvidos usando adsorventes de baixo custo como resíduos naturais e agroindustriais, uma vez que esses materiais são renováveis e abundantemente disponíveis [11].

Uma das principais atividades agroindustriais de grande importância no mundo é a produção de azeite de oliva [15]. O Brasil possui extensas áreas comerciais destinadas a olivicultura. O estado do Rio Grande do Sul possui a maior área cultivada [16], que passou de 80 ha em 2006 para 6.000 ha em 2020 [17]. No processamento da matéria-prima para a produção do azeite, são gerados resíduos sólidos e líquidos que causam sérios problemas ambientais [11]. Entre esses resíduos está o bagaço, que consiste na polpa e caroço da azeitona, água e óleo residual [15,18]. Para cada 100 kg de azeitonas, 20% de óleo e 80% de resíduos são gerados. Dependendo do sistema de extração, esse resíduo pode ser dividido em até 70% de bagaço e 10% de água residual [19]. O bagaço possui coloração escura e é constituído por elevadas quantidades de materiais orgânicos, compostos voláteis e substâncias complexas, que não são facilmente degradáveis. Portanto, quando não descartados corretamente, são tóxicos para as plantas, diminuem a demanda de oxigênio e afetam a qualidade do solo [20]. O desenvolvimento de novos produtos a partir do bagaço da oliveira no sul do Brasil tem se mostrado promissor devido ao aumento na geração dos resíduos dessa atividade. O solo e o clima do estado do Rio Grande do Sul possuem características específicas da região, o que torna os estudos nesta área ainda muito recentes [21]. São diversas as aplicações para esse resíduo, como a geração de energia por meio da gaseificação, o fornecimento de fornos industriais, uso agrícola como fertilizante, ração animal, entre outros [22].

Foi desenvolvida uma alternativa para utilização desse resíduo como matéria-prima na produção de carvão ativado, ou *biochar*, para aplicação como adsorvente de efluentes contaminados [23]. O *biochar* é um sólido rico em carbono produzido pela pirólise, em ambiente controlado [24], de biomassa proveniente de resíduos agrícolas, florestais, algas, entre outros [25,26]. Uma série de estudos tem mostrado o desempenho promissor deste material na imobilização de poluentes orgânicos e inorgânicos [27,28], principalmente na remoção de compostos farmacêuticos presentes em fase líquida, classificados como contaminantes emergentes, como ibuprofeno, carbamazepina, diclofenaco, amoxicilina [29], paracetamol e nimesulida [1]. A capacidade do *biochar* em adsorver esses poluentes de efluentes líquidos depende diretamente da natureza do material orgânico utilizado para prepará-lo [14].

Assim, o desenvolvimento do *biochar* a partir do bagaço da azeitona pode apresentar uma ótima alternativa para o aproveitamento dos resíduos agroindustriais, reduzindo seu descarte na natureza e agregando valor a esse resíduo. Portanto, este trabalho teve como objetivo desenvolver e caracterizar o *biochar* a partir do resíduo do processamento da olivicultura. Ainda, investigar o potencial de uso do adsorvente produzido na remoção do fármaco nimesulida presente em efluente simulado.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Coleta do resíduo e preparação do *biochar* do bagaço da oliveira

A matéria-prima foi coletada no estado do Rio Grande do Sul, região sul do Brasil (31 ° 30'01,2 "S 53 ° 30'40,4" W). O resíduo utilizado foi o bagaço de azeitona (BA), seco em estufa a 90 ° C por 24 h (Nova Ética, modelo 109-1), moído (Marconi, modelo Croton) e submetido à separação granulométrica (Bertel, modelo 4830) para obtenção de partículas com diâmetro inferior a 495 nm. O BA foi ativado quimicamente na proporção de 1:0,8:0,2 de BA, cloreto de zinco e hidróxido de cálcio, respectivamente. A amostra foi ativada termicamente por pirólise em um reator de aço inoxidável a 550 ° C por 30 min (taxa de aquecimento de 3 ° C min⁻¹) sob atmosfera de N₂. Em seguida, foi submetido à lavagem ácida com HCl 6 mol L⁻¹, lavado com água até atingir pH neutro e então seco.

2.2 Caracterização do adsorvente

As características da estrutura física do *biochar* proveniente do bagaço da azeitona (BBA) foram obtidas através da técnica de adsorção (Quantachrome Instruments, NOVA 4200e), usando o método BET. A degasagem da amostra foi realizada em 300 °C por 3 h.

2.3 Preparação da solução estoque de nimesulida

Os reagentes utilizados foram etanol de grau analítico, NaOH (PA), HCl (37%) e nimesulida (C₁₃H₁₂N₂O₅S, peso molecular de 308,311 g mol⁻¹, λ_{max} = 392 nm) obtidos da Sigma Aldrich (Brasil). A solução estoque de nimesulida foi preparada com 20 % de etanol para melhor solubilização.

2.4 Experimentos de adsorção

A partir de ensaios preliminares, foram obtidas as condições operacionais para os experimentos de remoção de nimesulida presente em efluente líquido. Todos os experimentos de adsorção foram conduzidos em batelada utilizando 30 mL de solução sintética de nimesulida em diferentes concentrações. A agitação para contato efetivo das fases sólida e líquida foi realizada em agitador do tipo *shaker* a 150 rpm (Nova Ética, 109-1). Os experimentos foram realizados durante 3 h, em duplicata. Após, a fase líquida foi separada do adsorvente por centrifugação a 4000 rpm por 10 min. A concentração residual de nimesulida foi quantificada por meio de uma curva de calibração com faixa de concentração de 1 a 50 mg L⁻¹ obtida em comprimento de onda de 392 nm, utilizando um espectrofotômetro UV / Visível (Equilam, UV 755B). A capacidade de adsorção e a eficiência de remoção por BBA foram determinadas pelas Equações 1 e 2, respectivamente,

$$Q = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (1)$$

$$E = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100\% \quad (2)$$

em que C_0 é a concentração inicial, C_e é a concentração no equilíbrio, V , o volume de solução e M , a massa de adsorvente.

Para estudo dos efeitos dos parâmetros experimentais na adsorção de nimesulida em BBA foi desenvolvido um planejamento experimental ²³ com 3 pontos centrais. O gráfico de pareto foi usado para investigar o efeito dos parâmetros pH da solução (pH), dosagem do adsorvente (D_A) e concentração inicial (C_0) da solução sobre a capacidade de adsorção e a eficiência de remoção. A Tabela 1 mostra os parâmetros avaliados no planejamento experimental, nas formas codificada e real.

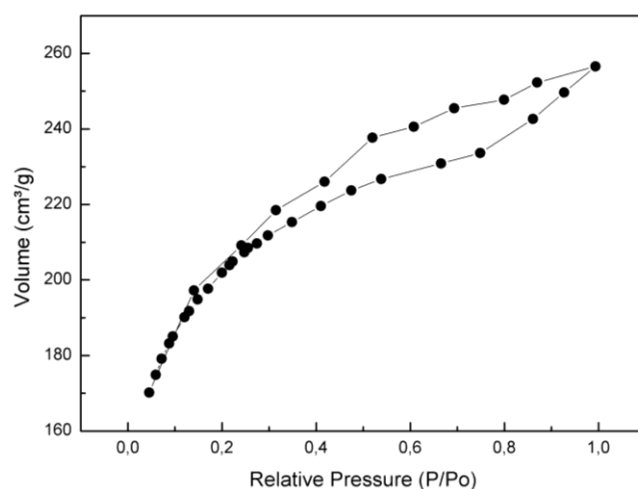
Tabela 1 - Valores reais e codificados do planejamento experimental.

Fatores	Níveis		
	-1	0	1
pH	8	9.5	11
D_A (g L ⁻¹)	0.1	0.3	0.5
C_0 (mg L ⁻¹)	10	20	30

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra a isoterma de adsorção/dessorção de N₂ do BBA obtida por análise de BET. É possível identificar os tipos de poros presentes no sólido avaliando a curva da isoterma. Os resultados indicaram que a isoterma obtida é do tipo IVa, o que indica a distribuição do tamanho das partículas como mesoporosa. A presença de histerese do tipo H3 caracteriza os poros como em forma de fenda [30,31].

Figura 1 - Isotherma de adsorção/dessorção de N₂ do BBA.



A área superficial específica (S_{BET}), volume de poro (VP) e diâmetro de poro (DP) obtidos foram $650,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $0,305 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e $0,184 \text{ nm}$, respectivamente. Os resultados obtidos são comparáveis aos reportados na literatura para *biochar* do bagaço de azeitona. Baçaoui et al. [32] relataram $514 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para área de superfície com 800°C de temperatura de ativação durante 30 min. Demiral et al. [33] estudaram a influência da temperatura e do tempo de ativação e encontraram $523 - 617 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para a área superficial com temperatura de ativação de 750°C durante 30 - 60 min, respectivamente. Definindo o tempo de ativação para 30 min, encontraram $523 - 947 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ com $750 - 900^\circ \text{C}$, respectivamente. O comportamento dos resultados obtidos por Demiral et al. [33] mostrou que o aumento da temperatura e do tempo de ativação aumenta os poros no material e forma novos poros por desvolatilização e queima do carbono devido às reações $\text{C} - \text{H}_2\text{O}$, o que indica que a queima do carvão ativado é um efeito muito importante. Al-Ghouti e Sweleh [13] estudaram o carvão ativado preparado a partir de caroço de azeitona verde a 500°C por 3 h e encontrou uma área superficial de $9,11 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $0,151 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ de volume de poro. O baixo valor obtido para a área superficial pode ser explicado pelo longo tempo de ativação, que pode induzir à destruição de alta porosidade por ablação externa de partículas de carbono ao invés do desenvolvimento e alargamento da microporosidade [33]. Os resultados obtidos foram satisfatórios, com maior área superficial em condições de temperatura e tempo de ativação mais baixas do que as reportadas na literatura, justificando as propriedades atrativas do material obtido, diminuindo o custo energético na etapa de pirólise, sabendo que o material adsorvente é responsável por cerca de 70% dos custos operacionais em processos de adsorção [34].

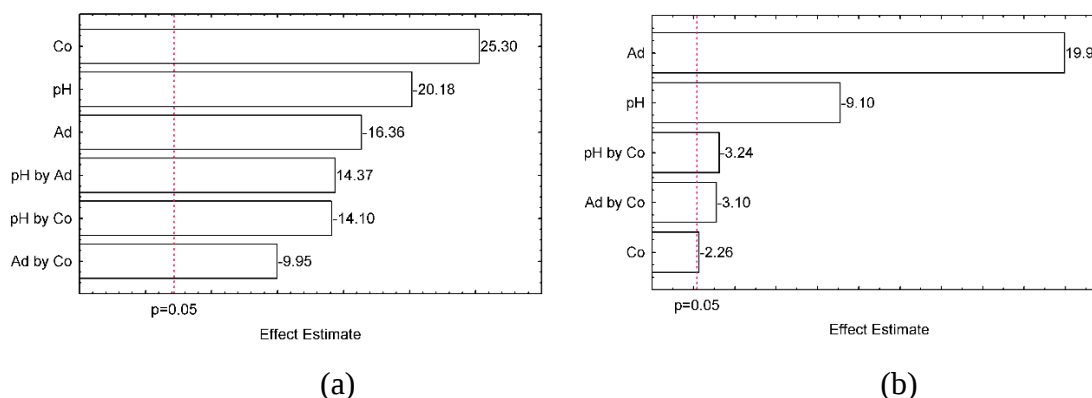
Os experimentos de adsorção foram realizados de acordo com a matriz de planejamento experimental apresentada na Tabela 2 para as variáveis pH , D_A e C_0 com as variáveis resposta, capacidade de adsorção (Q) e eficiência de remoção (E).

Tabela 2 - Matriz do planejamento experimental com respostas correspondentes.

Experimento	pH	D_A (g L ⁻¹)	C_0 (mg L ⁻¹)	Q (mg g ⁻¹)	E (%)
1	8 (-1)	0,1 (-1)	10 (-1)	38,59 ± 3,88	37,31 ± 3,75
2	11 (+1)	0,1 (-1)	10 (-1)	19,65 ± 1,92	20,31 ± 1,99
3	8 (-1)	0,5 (+1)	10 (-1)	19,08 ± 0,22	95,70 ± 0,77
4	11 (+1)	0,5 (+1)	10 (-1)	16,53 ± 0,18	82,12 ± 0,88
5	8 (-1)	0,1 (-1)	30 (+1)	142,98 ± 6,78	48,49 ± 3,09
6	11 (+1)	0,1 (-1)	30 (+1)	39,84 ± 0,11	13,50 ± 0,26
7	8 (-1)	0,5 (+1)	30 (+1)	53,93 ± 0,20	89,59 ± 0,04
8	11 (+1)	0,5 (+1)	30 (+1)	35,92 ± 0,75	60,26 ± 1,25
9 (C)	9,5 (0)	0,3 (0)	20 (0)	9,72 ± 1,61	29,03 ± 4,97
10 (C)	9,5 (0)	0,3 (0)	20 (0)	10,24 ± 1,68	30,57 ± 5,19
11 (C)	9,5 (0)	0,3 (0)	20 (0)	12,10 ± 2,69	36,31 ± 8,06

A Figura 3 mostra os gráficos de Pareto para os efeitos estimados no processo de adsorção de nimesulida para a capacidade de adsorção (a) e eficiência de remoção (b).

Figura 3 - Pareto dos efeitos estimados para Q (a) e E (b).



A Figura 3 (a) indica que todos os parâmetros apresentaram efeito significativo na capacidade de adsorção. O efeito mais significativo na adsorção de nimesulida por BBA foi a concentração inicial da solução de nimesulida. O segundo e o terceiro efeitos significativos foram o pH da solução e a dosagem do adsorvente, respectivamente, com influência negativa

no processo. Esse resultado indica que a capacidade de adsorção é melhor com a diminuição da dosagem do adsorvente, o que pode indicar que para os maiores valores de dosagem do adsorvente, o BBA não atingiu a saturação [35]. O gráfico de Pareto da Figura 3 (b) indica que todos os parâmetros tiveram efeito significativo na eficiência de remoção. O efeito mais pronunciado foi a dosagem do adsorvente. Isso pode ser explicado pelo fato de que, com o aumento da dosagem do adsorvente, ocorre também um aumento no número de sítios disponíveis para adsorção. Isto pode ser confirmado pelos resultados apresentados na Tabela 2, em que o maior valor para Q foi de $142,98 \text{ mg g}^{-1}$ (experimento 5) que corresponde a uma eficiência de remoção de 48,49%, e o maior valor de E foi de 95,70% (experimento 3) que corresponde a uma capacidade de adsorção de $19,08 \text{ mg g}^{-1}$. Assim, a eficiência de remoção de nimesulida, utilizando o BBA aumenta, enquanto a capacidade adsorptiva do material diminui. O segundo efeito expressivo foi o pH da solução. A influência negativa no aumento do pH obtida para as duas respostas mostra que o desempenho da adsorção é melhor em pH ácido, e pode indicar uma competição entre os íons H^+ e as moléculas da solução por sítios disponíveis na superfície do material adsorvente [36]. Um fator importante observado experimentalmente é que a nimesulida precipita rapidamente em pH ácido, preferencialmente abaixo de 7. Para estudos futuros, considera-se como condição adequada realizar a adsorção nas condições do experimento 5 que apresenta pH 8 e concentração de 30 mg L^{-1} para a solução de nimesulida e $0,1 \text{ g L}^{-1}$ para a dosagem de adsorvente de forma a otimizar o processo. A escolha foi baseada na condição que obteve o melhor valor para a capacidade adsorptiva utilizando menor quantidade de material adsorvente.

4. CONCLUSÃO

A produção de *biochar* pelo processo de pirólise se mostrou eficiente garantindo propriedades atrativas ao material, que apresentou S_{BET} de $650,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, VP de $0,305 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e $0,184 \text{ nm}$ de DP. A classificação do tamanho dos poros é mesoporosa, sendo que tais propriedades garantiram o potencial do uso do *biochar* na remoção de nimesulida. Os resultados da adsorção indicaram que a capacidade obtida para o ensaio com melhor desempenho foi de $142,98 \text{ mg g}^{-1}$, com 48,49 % de remoção. O planejamento experimental possibilitou melhor análise dos resultados, permitindo a avaliação dos parâmetros envolvidos no processo de adsorção como a concentração inicial e pH da solução contendo o contaminante e dosagem de adsorvente, para a aplicação de condições ideais em etapas futuras como cinética e isoterma da adsorção. Sendo assim, indica-se utilizar as condições de pH 8, concentração inicial de 30 mg L^{-1} de nimesulida e $0,1 \text{ g L}^{-1}$ para a dosagem de adsorvente apresentadas no experimento 5 da matriz do planejamento experimental.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) que financiou este trabalho e à Universidade Federal do Pampa (UNIPAMPA) pelo apoio à pesquisa.

6. REFERÊNCIAS

- [1] P.S. Pauletto, S.F. Lütke, G.L. Dotto, N.P.G. Salau, Forecasting the multicomponent adsorption of nimesulide and paracetamol through artificial neural network, *Chemical Engineering Journal*. (2020) 127527. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127527>.
- [2] Koltsakidou, C. Katsiloulis, Evgenidou, D.A. Lambropoulou, Photolysis and photocatalysis of the non-steroidal anti-inflammatory drug Nimesulide under simulated solar irradiation: Kinetic studies, transformation products and toxicity assessment, *Science of the Total Environment*. 689 (2019) 245–257. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.172>.
- [3] A. Almasi, A. Dargahi, M. Mohammadi, A. Azizi, Application of response surface methodology on cefixime removal from aqueous solution by ultrasonic/photooxidation, *International Journal of Pharmacy and Technology*. 8 (2016) 16728–16736.
- [4] A. Seid-mohammadi, G. Asgarai, Z. Ghorbanian, The removal of cephalexin antibiotic in aqueous solutions by ultrasonic waves / hydrogen peroxide / nickel oxide nanoparticles ($US / H_2O_2 / NiO$) hybrid process, *Separation Science and Technology*. 0 (2019) 1–11. <https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1603241>.
- [5] M.J. Gómez, M. Petrović, A.R. Fernández-Alba, D. Barceló, Determination of pharmaceuticals of various therapeutic classes by solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis in hospital effluent wastewaters, *Journal of Chromatography A*. 1114 (2006) 224–233. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.02.038>.
- [6] Y. Zhao, S. Lin, J.W. Choi, J.K. Bediako, M.H. Song, J.A. Kim, C.W. Cho, Y.S. Yun, Prediction of adsorption properties for ionic and neutral pharmaceuticals and pharmaceutical intermediates on activated charcoal from aqueous solution via LFER model, *Chemical Engineering Journal*. 362 (2019) 199–206. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.031>.
- [7] I.M. Jauris, C.F. Matos, A.J.G. Zarbin, C.S. Umpierres, C. Saucier, E.C. Lima, S.B. Fagan, I. Zanella, F.M. Machado, Adsorption of anti-inflammatory nimesulide by graphene materials: A combined theoretical and experimental study, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 19 (2017) 22099–22110. <https://doi.org/10.1039/c7cp04272h>.
- [8] S. Suarez, J.M. Lema, F. Omil, Pre-treatment of hospital wastewater by coagulation-flocculation and flotation, *Bioresource Technology*. 100 (2009) 2138–2146. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.11.015>.
- [9] A. Ziylan, N.H. Ince, The occurrence and fate of anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in sewage and fresh water: Treatability by conventional and non-conventional processes, *Journal of Hazardous Materials*. 187 (2011) 24–36. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.057>.
- [10] N. Nakada, H. Shinohara, A. Murata, K. Kiri, S. Managaki, N. Sato, H. Takada, Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant, *Water Research*. 41 (2007) 4373–4382. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.06.038>.

- [11] A. Bhatnagar, F. Kaczala, W. Hogland, M. Marques, C.A. Paraskeva, V.G. Papadakis, M. Sillanpää, Valorization of solid waste products from olive oil industry as potential adsorbents for water pollution control-a review, 2014. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2135-6>.
- [12] C.R. Holkar, A.J. Jadhav, D. V. Pinjari, N.M. Mahamuni, A.B. Pandit, A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches, *Journal of Environmental Management*. 182 (2016) 351–366. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.090>.
- [13] M.A. Al-Ghouti, A.O. Sweleh, Optimizing textile dye removal by activated carbon prepared from olive stones, *Environmental Technology and Innovation*. 16 (2019) 100488. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100488>.
- [14] C. Saucier, M.A. Adebayo, E.C. Lima, R. Cataluña, P.S. Thue, L.D.T. Prola, M.J. Puchana-Rosero, F.M. Machado, F.A. Pavan, G.L. Dotto, Microwave-assisted activated carbon from cocoa shell as adsorbent for removal of sodium diclofenac and nimesulide from aqueous effluents, *Journal of Hazardous Materials*. 289 (2015) 18–27. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.02.026>.
- [15] M. Mavros, N.P. Xekoukoulotakis, D. Mantzavinos, E. Diamadopoulos, Complete treatment of olive pomace leachate by coagulation, activated-carbon adsorption and electrochemical oxidation, *Water Research*. 42 (2008) 2883–2888. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.02.026>.
- [16] SEBRAE, Desenvolvimento da olivicultura no RS, (2017).
- [17] SECRETARIA DE AGRICULTURA PECUÁRIA E DESENVOLVIMENTO RURAL, Governo participa da Abertura Oficial da Colheita de Oliva, em Caçapava do Sul, Disponível Em: <<https://Www.Agricultura.Rs.Gov.Br/Governo-Participa-Da-Abertura-Oficial-Da-Colheita-de-Oliva-Em-Cacapava-Do-Sul>> Acesso Em: 23 de Fevereiro, 2020. (2020).
- [18] P.P.L. Ferreira, R.M. Braga, N.M.A. Teodoro, V.R.M. Melo, D.M.A. Melo, M.A.F. Melo, Adsorption of Cu^{2+} and Cr^{3+} in waste water using bagasse fly ash | Adsorção de Cu^{2+} e Cr^{3+} em efluentes líquidos utilizando a cinza do bagaço da cana-de-açúcar, *Cerâmica*. 61 (2015) 435–441. <https://doi.org/10.1590/0366-69132015613601945>.
- [19] C.D.P.L.P.P.- CIPPP, Prévention de la pollution dans la Production d’huile d’olive, Disponível Em: <http://Www.Cprac.Org/Docs/Oli_fr.Pdf> Acesso Em: 32 de Fevereiro, 2021. (2000) 140.
- [20] N. Azbar, A. Bayram, A. Filibeli, A. Muezzinoglu, F. Sengul, A. Ozer, A review of waste management options in olive oil production, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 34 (2004) 209–247. <https://doi.org/10.1080/10643380490279932>.
- [21] Secretaria da Agricultura Pecuária e Desenvolvimento Rural, Instituições se alinham para potencializar pesquisas em olivicultura, Disponível Em: <<https://Www.Agricultura.Rs.Gov.Br/Instituicoes-Se-Alinham-Para-Potencializar-Pesquisas-Em-Olivicultura>> Acesso Em: 23 de Fevereiro, 2020. (2020).
- [22] I. Energy, Market of Olive Residues for Energy, Disponível Em: <<https://Ec.Europa.Eu/Energy/Intelligent/Projects/Sites/Iee->

Projects/Files/Projects/Documents/Final_report_m.o.r.e._en.Pdf> Acesso Em: 26 de Janeiro, 2021. (n.d.).

- [23] M.I. Bautista-Toledo, J. Rivera-Utrilla, R. Ocampo-Pérez, F. Carrasco-Marín, M. Sánchez-Polo, Cooperative adsorption of bisphenol-A and chromium(III) ions from water on activated carbons prepared from olive-mill waste, *Carbon*. 73 (2014) 338–350. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.02.073>.
- [24] J. Maroušek, O. Strunecký, V. Stehel, Biochar farming: defining economically perspective applications, *Clean Technologies and Environmental Policy*. 21 (2019) 1389–1395. <https://doi.org/10.1007/s10098-019-01728-7>.
- [25] S. Ling, K. Huang, M. Tariq, Y. Wang, X. Chen, W. Zhang, K. Lin, B. Zhou, Photodegradation of novel brominated flame retardants (NBFRs) in a liquid system: Kinetics and photoproducts, *Chemical Engineering Journal*. 362 (2019) 938–946. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.103>.
- [26] S. Liu, J. Li, S. Xu, M. Wang, Y. Zhang, X. Xue, A modified method for enhancing adsorption capability of banana pseudostem biochar towards methylene blue at low temperature, *Bioresource Technology*. 282 (2019) 48–55. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.02.092>.
- [27] N. Supanchaiyamat, K. Jetsrisuparb, J.T.N. Knijnenburg, D.C.W. Tsang, A.J. Hunt, Lignin materials for adsorption: Current trend, perspectives and opportunities, *Bioresource Technology*. 272 (2019) 570–581. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.139>.
- [28] K. Yoon, D.W. Cho, D.C.W. Tsang, N. Bolan, J. Rinklebe, H. Song, Fabrication of engineered biochar from paper mill sludge and its application into removal of arsenic and cadmium in acidic water, *Bioresource Technology*. 246 (2017) 69–75. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.07.020>.
- [29] L. Sellaoui, N. Mechi, É.C. Lima, G.L. Dotto, A. Ben Lamine, Adsorption of diclofenac and nimesulide on activated carbon: Statistical physics modeling and effect of adsorbate size, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 109 (2017) 117–123. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2017.05.019>.
- [30] S. Lowell, J.E. Shields, M. Thommes, Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density, *Particle Technology Series*. (2004).
- [31] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*. 87 (2015) 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- [32] A. Baçaoui, A. Yaacoubi, A. Dahbi, C. Bennouna, R. Phan Tan Luu, F.J. Maldonado-Hodar, J. Rivera-Utrilla, C. Moreno-Castilla, Optimization of conditions for the preparation of activated carbons from olive-waste cakes, *Carbon*. 39 (2001) 425–432.
- [33] H. Demiral, I. Demiral, B. Karabacakoglu, F. Tümsük, Production of activated carbon from olive bagasse by physical activation, *Chemical Engineering Research and Design*. 89 (2011) 206–213. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2010.05.005>.

- [34] G.L. Dotto, G. McKay, Current scenario and challenges in adsorption for water treatment, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 8 (2020) 103988. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103988>.
- [35] R. Antonelli, G.R.P. Malpass, M.G.C. Da Silva, M.G.A. Vieira, Adsorption of ciprofloxacin onto thermally modified bentonite clay: Experimental design, characterization, and adsorbent regeneration, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 8 (2020) 104553. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104553>.
- [36] A.V. Filho, R.X. Kulman, N.N. Janner, L.V. Tholozan, A.R.F. de Almeida, G.S. da Rosa, Optimization of cationic dye removal using a high surface area-activated carbon from water treatment sludge, *Bulletin of Materials Science*. 44 (2021). <https://doi.org/10.1007/s12034-020-02333-x>.