

Otimização da remoção de corante azul de metileno por meio de misturas de biocarvão de pinha e argila caulinita

Matheus Antônio Silva¹, Bruna Sampaio de Mello¹, Clóvis Augusto Ribeiro¹,
Iêda Aparecida Pastre Fertoni¹

Universidade Estadual Paulista (UNESP - SP)

matheus.antonio-silva@unesp.br, bruna.mello@unesp.br, clvis.ribeiro@unesp.br, ieda.pastre@unesp.br

Resumo

Biocarvões são materiais com grande capacidade de adsorção, podendo ser utilizados para a remoção de poluentes da água. Para melhorar e otimizar essa capacidade de adsorção, outros materiais podem ser adicionados ao biocarvão, como as argilas, que são notórias no uso para remoção de diversos compostos presentes no meio aquoso. Misturas de biocarvão de pinha e argila caulinita foram estudadas para avaliar a adsorção do corante azul de metileno, utilizado como sonda espectrofotométrica. Para compreender o processo de adsorção utilizou-se isotermas e modelos cinéticos de adsorção, e o delineamento do composto central rotacional foi empregado para estudar o processo adsorptivo. A adsorção de azul de metileno em caulinita foi consideravelmente maior, em torno de 60%, do que no biocarvão. Maior eficiência de remoção de corante foi obtida em misturas com biocarvão e 20% de caulinita para um tempo de contato com azul de metileno de cerca de seis horas, considerados os parâmetros ótimos obtidos para a remoção mais eficiente do corante de acordo com a análise multivariada empregada.

Palavras chaves: biocarvão, argila, adsorção, delineamento do composto central rotacional, torrefação;

1. Introdução

Biocarvão, produto oriundo da decomposição térmica controlada de biomassa, é bastante utilizado para remoção de compostos do meio aquoso [1]. Este possui características desejáveis para adsorventes, como poros estáveis e grande área superficial, além de ser acessíveis por geralmente utilizar matéria-prima abundante e possuir processo simples de produção [1-2].

Como adsorvente, os biocarvões são utilizados para a remoção de diversos poluentes do ambiente aquático. Seu uso vem sendo estudado para a remoção de metais tóxicos e outros compostos inorgânicos como fosfatos e amônio [3-4], além de compostos orgânicos e corantes [5-7].

Pinha é o nome comum dos estróbilos de *pinus*, abundante nas regiões sul e sudeste do Brasil, onde, principalmente o *pinus elliottii*, está presente em áreas de reflorestamento e áreas de lazer [8]. As pinhas são utilizadas tradicionalmente como combustível de lareiras ou como decoração, mas estes fins não comportam toda sua produção e estas acabam sendo descartadas. Por possuir grandes quantidades de compostos lignocelulósicos, sua biomassa pode ser utilizada para a produção de biocarvão a fim de se utilizado como adsorvente de compostos em fase aquosa [9].

A fim de melhorar as propriedades do biocarvão como adsorvente, vários estudos de modificação destes vem sendo conduzidos atualmente [1-2,5]. As modificações podem ser realizadas como pré-tratamento da biomassa antes do processo de decomposição térmica, por modificações durante o processo de decomposição térmica, chamado de co-pirólise, e por modificações e adições após o processo de formação do biocarvão [2,5,9-13].

Caulinita é um argilomineral de ampla ocorrência nos solos e sedimentos de regiões tropicais e na Amazônia [14]. A caulinita possui características interessantes para adsorção como alta capacidade de adsorção devido a sua grande área superficial e porosidade [14-15].

Os adsorventes a base de biocarvão e argila vêm sendo objeto de estudos recentes para o desenvolvimento de adsorventes sustentáveis devido a sua abundância como matérias-primas e baixo custo, além de serem não-tóxicas e possuírem grande capacidade de adsorção, características que os tornam propícios para aplicações ambientais. Compósitos oriundos de misturas de biocarvão e argila possuem maior adsorção de azul de metileno e íons inorgânicos em certas condições de mistura [14,16].

A aplicação de ferramentas estatísticas multivariadas pode ser feita para avaliar o efeito de duas ou mais variáveis e otimizar uma resposta, podendo ser utilizada para identificar condições ótimas para misturas de adsorventes para melhorar a capacidade de adsorção [12-13,17]. O delineamento do composto central rotacional (DCCR) é um planejamento fatorial em cinco níveis e por meio da superfície de resposta gerada é possível avaliar e otimizar o processo de adsorção [13,17].

O presente artigo objetiva avaliar o processo de adsorção de azul de metileno (AM) em biocarvão de pinha e em argila caulinita, avaliando o processo de adsorção por meio da espectrofotometria UV-Vis. A adsorção de AM em misturas de biocarvão e caulinita foi otimizada por meio da DCCR, para obter os parâmetros ótimos de tempo de equilíbrio e quantidade dos matérias para a composição do adsorvente.

2. Materiais e métodos

2.1. Tratamento da argila caulinita

Foram coletadas amostras de argila caulinita em depósito próximo a BR-174, no município de Manaus – AM (3°07'00.5"S 60°01'36.5"W). Os torrões foram desagregados e passaram pelos processos de peneiramento,

tratamento com ácido clorídrico, tratamento com cloreto de sódio e sucessivas lavagens com água deionizada. A caulinita (C) foi posteriormente seca em estufa a 105 °C e peneirada em tamis de 200 mesh.

2.2. Preparo do biocarvão

Pinhas foram coletadas no Bosque do Jardim Botânico de Araraquara – SP (21°45'12.4"S 48°10'58.4"W), em seguida foram lavadas, higienizadas e trituradas em moedor de facas rural. Posteriormente foram novamente lavadas com água deionizada, secas em estufa a 105 °C e peneiradas em tamis de 200 mesh.

A partir da biomassa, os biocarvões foram preparados por torrefação. A biomassa foi acondicionada em recipiente com restrição de oxigênio do ar e colocados em mufla, com aquecimento até a temperatura de 260 °C com tempo de residência de 60 minutos e rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Após a torrefação, os biocarvões foram lavados com água deionizada até que esta permanecesse incolor, secos em estufa a 105 °C e peneirados em tamis a 200 mesh. O biocarvão resultante foi denominado BP260.

2.3. Isotermas de adsorção de AM

As isotermas de adsorção foram realizadas com ensaios de equilíbrio em batelada, nos quais foram adicionados adsorventes em concentração fixa de 0,2 g L⁻¹ e concentração variável de AM (de 1,56 x 10⁻⁶ a 1,55 x 10⁻⁵ mol L⁻¹) e tempo fixo de equilíbrio em 24 horas. Os sistemas foram colocados em mesa agitadora a 200 rpm a 25 °C e posteriormente centrifugadas a 2000 rpm por 20 minutos para separação das fases líquida e sólida. Posteriormente realizou-se as medidas espectrofotométricas da fase líquida de cada sistema em espectrofotômetro UV-Vis a 665 nm, o comprimento de onda máximo de AM no espectro do visível [14,17]. O experimento foi realizado em quadruplicata, tendo como adsorvente BP260 e a argila caulinita.

2.4. Ensaios de cinética de adsorção de AM

A cinética de adsorção foi determinada com ensaios em equilíbrio em batelada, nos quais foram adicionados adsorventes e AM e concentrações fixas (0,2 g L⁻¹ de adsorvente e 1,55 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ de AM) em volume fixo de água deionizada e tempo de equilíbrio variável. Cada sistema foi colocado em mesa agitadora a 200 rpm a 25 °C e com tempo de equilíbrio entre 5 minutos e 36 horas. Após o tempo de contato realizou-se a separação das fases por meio de centrifugação a 2500 rpm por vinte minutos e a leituras de absorvância similares as isotermas de adsorção, sendo realizado o ensaio em triplicata com BP 260 e Caulinita.

Com base nos dados dos ensaios de cinética de adsorção de AM em BP260 foram elaborados modelos de cinética de adsorção, a fim de elucidar o processo adsorptivo. Foram utilizadas as equações linearizadas dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula, mostrados na tabela 1 [14,17]. A partir dos dados adequados ao modelo cinético apropriado, calculou-se a quantidade adsorvida de AM em cada um dos tempos específicos a ser utilizada para observar o desempenho das misturas frente ao biocarvão, ou seja, o Q_t teórico.

Tabela 1: Modelos cinéticos de adsorção utilizados.

Modelo cinético	Equação linearizada
Pseudo-primeira ordem	$\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - \frac{K_1}{2,303} \cdot t$ Eq. 1
Pseudo-segunda ordem	$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} \cdot t$ Eq. 2
Difusão intrapartícula	$Q_t = K_i \cdot t^{0,5} + C$ Eq. 3

Q_e = capacidade máxima de adsorção de AM após o equilíbrio (mg g⁻¹); Q_t = capacidade de AM em um determinado tempo de equilíbrio (mg g⁻¹); K_1 = constante de velocidade de adsorção de primeira ordem; K_2 = constante de velocidade de adsorção de segunda ordem; K_i = constante de velocidade intrapartícula; C = constante numérica t = tempo de equilíbrio (min).

2.5. Planejamento estatístico dos experimentos com misturas de biocarvão e argila

A fim de se otimizar a remoção de AM em diferentes misturas de biocarvão de pinha e argila caulinita, foi utilizado o planejamento de composto central rotacional (DCCR) como ferramenta estatística multivariada para avaliar as diferentes proporções de biocarvão e argila. Este modelo de planejamento fatorial é bastante

utilizado para otimização de processos e considera tanto a influência dos fatores principais como a interação binária entre eles além dos termos quadráticos desses fatores [13,18].

O software *Statistica* 12.0 foi utilizado tanto na elaboração do planejamento experimental quanto na análise estatística dos dados obtidos. Os fatores avaliados pelo planejamento foram: a porcentagem de Caulinita constituinte na massa total do adsorvente (% C) e o tempo de equilíbrio (t) dos adsorventes com a solução de AM, sendo o t obtido com base nos ensaios de cinética de adsorção realizados. As respostas avaliadas foram a capacidade de adsorção experimental (Q_e) e a diferença entre as capacidades de adsorção experimental e teóricas obtidas por meio do modelo cinético ($Q_e - Q_t$).

Os experimentos foram realizados de forma aleatória a fim de minimizar o erro sistemático. Os fatores foram avaliados em cinco níveis, com três repetições do ponto central: o ponto central (indicado por 0), pontos um nível mais baixo e um nível mais alto (simbolizados por -1 e +1, respectivamente) e dois pontos axiais indicados por -1,41 e +1,41, resultando em 11 ensaios.

A Tabela 2 indica os valores de cada fator utilizado nos níveis indicados. Com a %C com variação de 0% no nível -1,41 a 40% no nível +1,41 e o t com variação de 60 a 720 minutos. Foi indicado uma sequência de onze ensaios, os quais foram realizados em triplicata.

Tabela 2: Fatores e respostas utilizados no planejamento experimental.

Ensaio	Fatores				Respostas		
	Normalização	Tempo de equilíbrio (min)	Normalização	%C	Q_e experimental (mg g ⁻¹)	Q_t Teórico (mg g ⁻¹)	$Q_e - Q_t$ (mg g ⁻¹)
1	-1,41	60	0	20	118,0147	110,2671	7,7476
2	+1	525	-1	10	134,9334	156,0438	-21,1104
3	0	330	0	20	153,0258	151,2561	1,7697
4	-1	195	+1	30	149,3296	143,0739	6,2557
5	0	330	0	20	175,7601	151,2561	24,5040
6	-1	195	-1	10	123,2836	143,0739	-19,7903
7	0	330	0	20	178,1962	151,2561	26,9401
8	+1	525	+1	30	155,4742	156,0438	-0,5696
9	0	330	+1,41	40	187,3850	151,2561	36,1289
10	+1,41	720	0	20	144,9744	158,3410	-13,3666
11	0	330	-1,41	0	129,2969	151,2561	-21,9592

2.6. Procedimento experimental

Procedeu-se os ensaios de adsorção de forma similar ao realizado nos ensaios de cinética de adsorção de AM, nos quais a concentração do adsorvente e do corante foram fixas em 0,2 g L⁻¹ e 1,55 x 10⁻⁵ mol L⁻¹, respectivamente variando apenas a quantidade de argila no adsorvente e o tempo de equilíbrio. A determinação da capacidade de adsorção no equilíbrio (Q_e) é dado pela relação da equação 4 [17]:

Eq. 4

Sendo: C_0 = concentração inicial de AM em solução (mg L^{-1}); C_e = concentração de AM medida após o tempo de equilíbrio em solução (mg L^{-1}); m = massa de adsorvente (g); V = volume da solução (L).

3. Resultados e discussão

3.1. Isotermas de adsorção

A isoterma de adsorção de AM em BP260 e em caulinita são apresentados na figura 1. Na isoterma é possível observar que a argila possui capacidade da adsorção (Q_e) de AM maior do que o biocarvão em todas as alíquotas estudadas, sendo este um adsorvente melhor do que o biocarvão.

Observa-se que Q_e aumenta diretamente até o patamar de 160 mg g^{-1} , no qual há uma estabilização e volta a aumentar novamente quando a concentração de equilíbrio excede 2 mg L^{-1} . Esse comportamento em isoterma é comum em sistemas nos quais a adsorção é favorável e adsorvente e adsorvato possuem afinidade.

Na isoterma de adsorção de AM em BP260, a interação entre adsorvente e adsorvato é menos favorável e o aumento da Q_e é menor do que o observado tendo a argila como adsorvente. Esse aumento acontece até Q_e aumentar a 120 mg g^{-1} , quando atinge um patamar e a capacidade de adsorção se estabiliza.

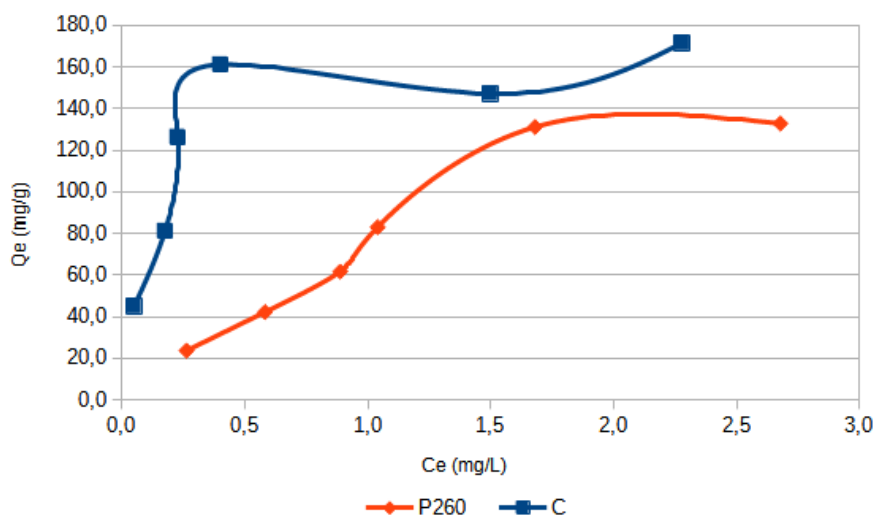


Figura 1. Isotermas de adsorção de AM em BP260 e em caulinita. $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.2. Cinética de adsorção

Os gráficos de cinética de adsorção de AM em BP260 e em caulinita estão na figura 2a e 2b, respectivamente. A adsorção de AM em BP260 alcança concentração adsorvida constante entre 360 e 540 minutos, na qual a concentração por grama de biocarvão estabiliza próximo a $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ g}^{-1}$.

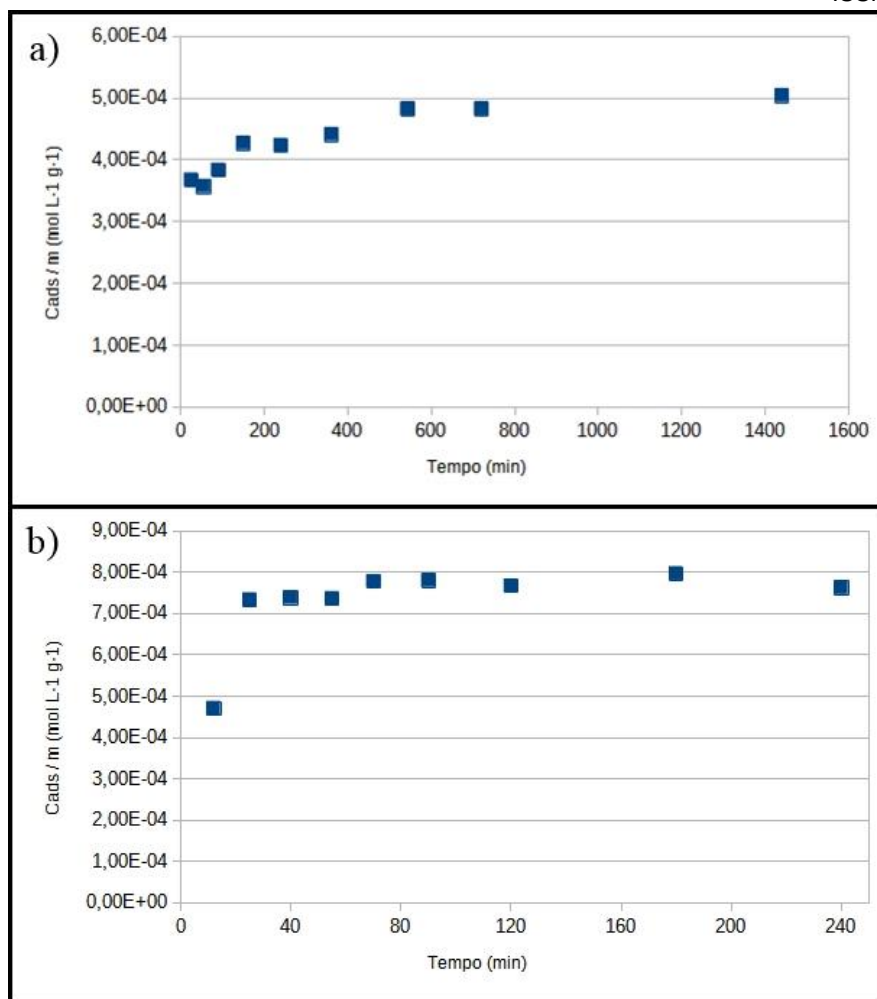


Figura 2: Cinética de adsorção de AM em a) BP260 b) caulinita.

Em contrapartida, a adsorção de AM em caulinita obteve concentrações maiores adsorvidas com equilíbrio em tempos menores de equilíbrio. A concentração constante foi alcançada com 70 minutos de tempo de equilíbrio e com capacidade de adsorção de $8,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ g}^{-1}$. Utilizou-se os tempos de equilíbrio do ensaio de cinética de adsorção no planejamento experimental, nos quais utilizou-se o mínimo em 60 minutos, a fim de se obter a caulinita muito próxima da sua capacidade máxima de adsorção e o tempo próximo a 360 minutos (utilizou-se o tempo de 330 minutos no planejamento) o qual estimou-se ser o tempo no qual a adsorção de AM em BP260 se estabiliza e se aproxima de sua capacidade máxima de adsorção.

Maior concentração adsorvida e maior velocidade na adsorção são características bastante desejáveis para um adsorvente para promover a remoção de contaminantes do meio aquoso [10-11,15,17]. Com capacidade cerca de 60% maior e uma maior velocidade de adsorção, a caulinita pode ser usada em misturas com biocarvão para melhorar esses aspectos na adsorção de AM.

Os parâmetros obtidos com a adição dos dados nos modelos cinéticos de adsorção são mostrados na tabela 3. Em ambos os ensaios o modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, com R^2 maior que 0,99.

Tabela 3: Parâmetros e equação obtidos por meio dos modelos cinéticos de adsorção de AM em BP260 e em caulinita.

BP260				
<i>Modelo</i>	<i>R²</i>	<i>Equação da reta</i>	<i>K</i> (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	<i>Q_e</i> (mg g ⁻¹)
Pseudo-primeira ordem	0,48233		-	
Pseudo-segunda ordem	0,99229	Y = 0,12070 x + 3,58652	0,06371	8,2850
Difusão intrapartícula	0,62420		-	
Caulinita				
<i>Modelo</i>	<i>R²</i>	<i>Equação da reta</i>	<i>K</i> (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	<i>Q_e</i> (mg g ⁻¹)
Pseudo-primeira ordem	0,47384		-	
Pseudo-segunda ordem	0,99881	Y = 0,01325 x + 10,45384	0,41220	12,96849
Difusão intrapartícula	0,30288		-	

Tanto a constante de velocidade de adsorção quanto a capacidade máxima de adsorção foram maiores para a adsorção de AM em caulinita, na qual a velocidade de adsorção é cerca de 6,5 vezes maior e a capacidade de adsorção é 64% maior do que o obtido com BP260. Esses resultados são similares aos obtidos nos gráficos de cinética de adsorção e corroboram o melhor desempenho da caulinita como adsorvente.

Utilizando a equação obtida no modelo de pseudo-segunda ordem, é possível estimar valores teóricos para a capacidade de adsorção em determinados tempos de equilíbrio. Por meio da equação da reta obtida e segundo a equação linearizada do modelo de pseudo-segunda ordem, é possível observar que a variável Y equivale a t / Q_t e a variável x equivale a t, originando uma equação na qual é possível estimar a capacidade de adsorção em um dado tempo de equilíbrio, Q_t . Aplicando-as na equação da reta obtida pela adsorção de AM em BP260, é possível estimar a capacidade de adsorção do biocarvão, de acordo com a equação 5.

$$\frac{t}{Q_t} = 0,1207t + 3,58652 \quad \text{Eq. 5}$$

É possível comparar os Q_t teóricos com os Q_e experimentais obtidos pelas misturas de biocarvão e argila, a fim de se observar se a adição de argila promove um melhor desempenho quando comparado com o obtido apenas com biocarvão. Para tanto, efetuou-se os cálculos utilizando a equação 5 e substituindo-se os valores de t pelos tempos obtidos no planejamento experimental via DCCR, no qual os valores teóricos obtidos estão apresentados na tabela 2 do planejamento experimental.

3.3. Adsorção de AM por misturas de biocarvão e argila

Para melhor elucidar a capacidade de adsorção das misturas de biocarvão e argila e otimizar o uso destes como adsorvente, foi realizada uma análise estatística multivariada dos dados obtidos. Os gráficos tridimensionais da superfície de resposta em função dos fatores analisados no estudo e curvas de contorno são apresentados nas Figura 3 e 4, respectivamente.

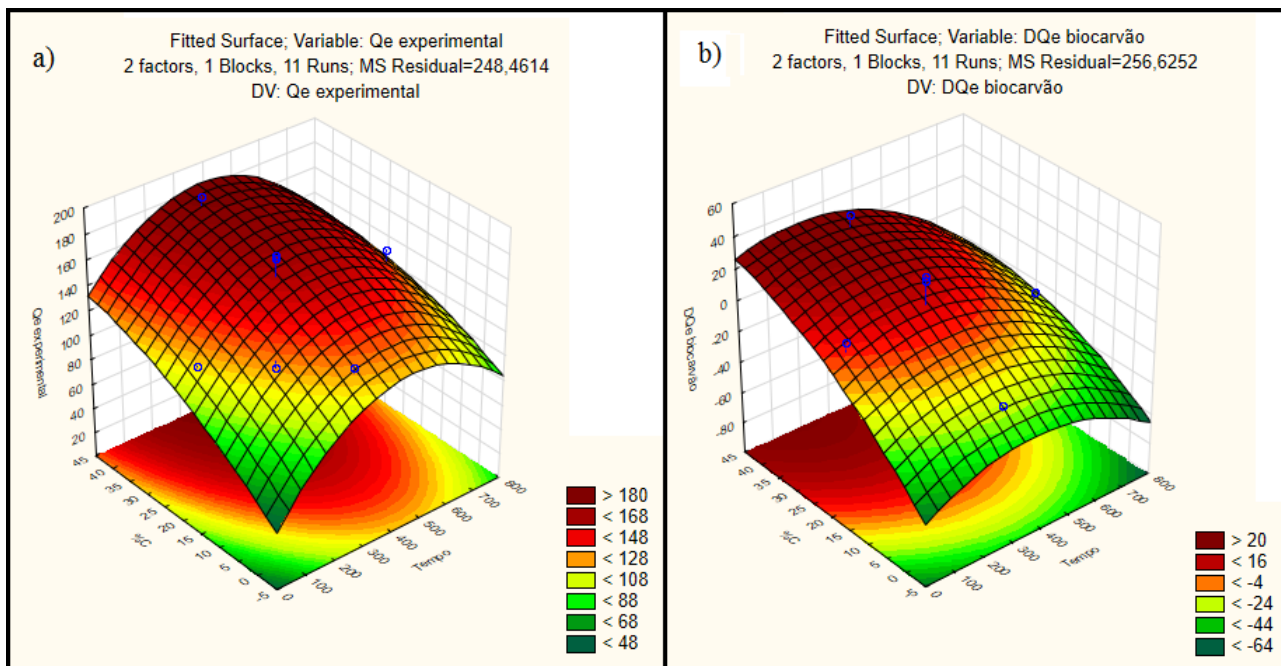


Figura 3: Superfície de resposta **a)** de Qe experimental **b)** da subtração de Qe experimental e a capacidade de adsorção teórica apenas com biocarvão (Qt teórico).

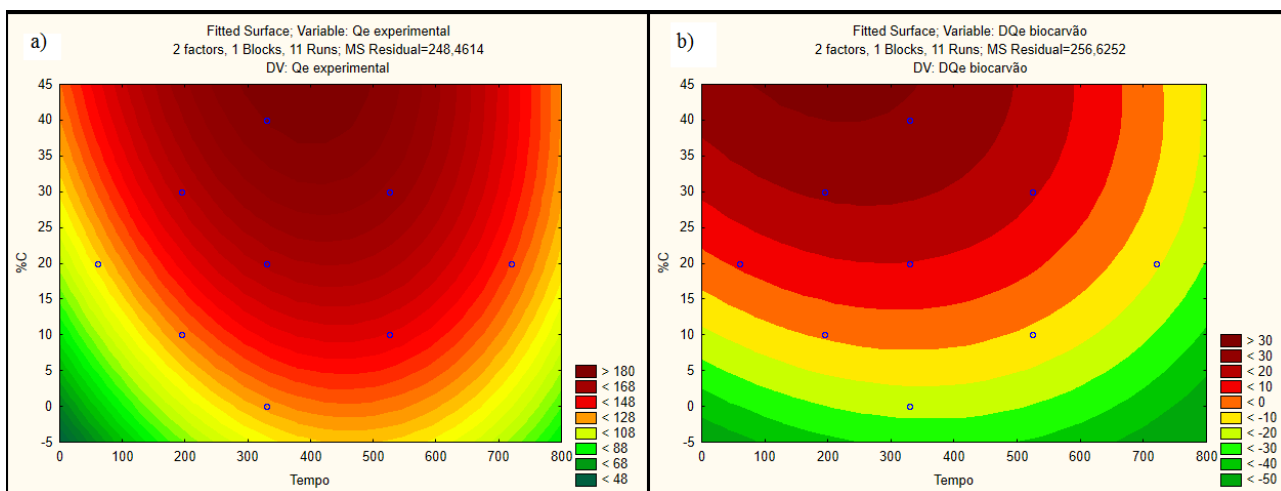


Figura 4: Curvas de contorno de **a)** Qe experimental **b)** Qe experimental – Qt teórico.

Observa-se na Figura 3a e 4a que houve um aumento da adsorção de AM conforme há um aumento na porcentagem de caulinita adicionado ao adsorvente, comportamento que é esperado tendo em vista que a argila possui uma maior capacidade de adsorção quando comparado ao biocarvão, e os tempos de equilíbrio também aumentam até próximo de 500 minutos, quando começam a diminuir a partir desse ponto. O ponto de máxima Qe se localiza nessa área, com a maior quantidade de caulinita no adsorvente e tempo de contato de 400 minutos.

No gráfico da diferença entre o Qe experimental e o Qt teórico (figuras 3b e 4b) nota-se o efeito antagônico proporcionado pela adição de pequenas quantidades de argila ao biocarvão ou em maiores tempos de equilíbrio, evidenciado nas áreas mais próximas das cores verde e amarelo na curva de contorno da figura 4b. Com o aumento da quantidade de argila adicionada e em tempos de adsorção próximos a 200 minutos a capacidade de adsorção do material ultrapassa o valor calculado para o biocarvão sem adição de caulinita.

Comportamentos similares são observados em outros sistemas de biocarvão e argila. Em ocasiões onde a principal interação entre as misturas adsorventes e o adsorvato é eletrostática e por troca de cátions, há uma adsorção menor em menores quantidades de argila na misturas com biocarvão, devido a uma interação antagônica entre argila e biocarvão [14,16]. No entanto a maior capacidade de adsorção das argilas tende a superar esse efeito quando adicionadas em maior quantidade e há uma maior adsorção quando comparado com apenas o biocarvão presente.

Por meio da análise tabela de coeficientes de regressão e da tabela ANOVA (tabela 4), observa-se que a quantidade de caulinita no adsorvente (%C linear) foi o único parâmetro considerado como significativo, tendo p-valor menor que 0,05 e nível de confiança de 95% nas duas análises estatísticas. No caso do Qe experimental, o Tempo (tempo quadrático) mostrou-se um fator importante pois obteve um p-valor próximo a 0,05, próximo da fronteira de Pareto e, em casos nos quais o intervalo de confiança um pouco menores de 95%, também se tornando uma variável significativa.

Tabela 4: Tabela ANOVA dos fatores que influenciam a adsorção de AM

Fator	SQ	GI	QM	Fcal	p	SQ	GI	QM	F	p
Tempo (L)	680,9	1	680,89	2,740	0,1587	138,1	1	138,15	0,538	0,4961
Tempo (Q)	1584,2	1	1584,15	6,376	0,0528	341,3	1	341,28	1,330	0,3010
%C (L)	2053,0	1	2053,02	8,263	0,0348	2053,0	1	2053,0	8,000	0,0367
%C (Q)	81,1	1	81,06	0,326	0,5926	90,0	1	90,00	0,351	0,5795
1L by 2L	11,6	1	11,64	0,047	0,8372	11,6	1	11,64	0,045	0,8397
Erro puro	1242,3	5	248,46			1283,1	5	256,63		
Total SS	5313,5	10				4168,2	10			

Sendo SQ: soma de quadrados; GL: graus de liberdade; QM: quadrado médio; fcal: f calculado; SQT: soma de quadrados totais.

O p-valor pode ser melhor visualizado no diagrama de Pareto (figura 5a para Qe e 5b para Qe-Qt) na qual observou-se o parâmetro %C linear como o de maior significância entre os fatores avaliados no processo adsorvivo, por ter os menores p-valores e ser o único fator a ter valores menores que 0,05. O diagrama de Pareto também indicou a tendência dos fatores para sua otimização, onde observou-se um valor positivo do efeito estimado para %C linear em ambos os casos, demonstrando que quanto maior a porcentagem de caulim no material maior será a adsorção de AM.

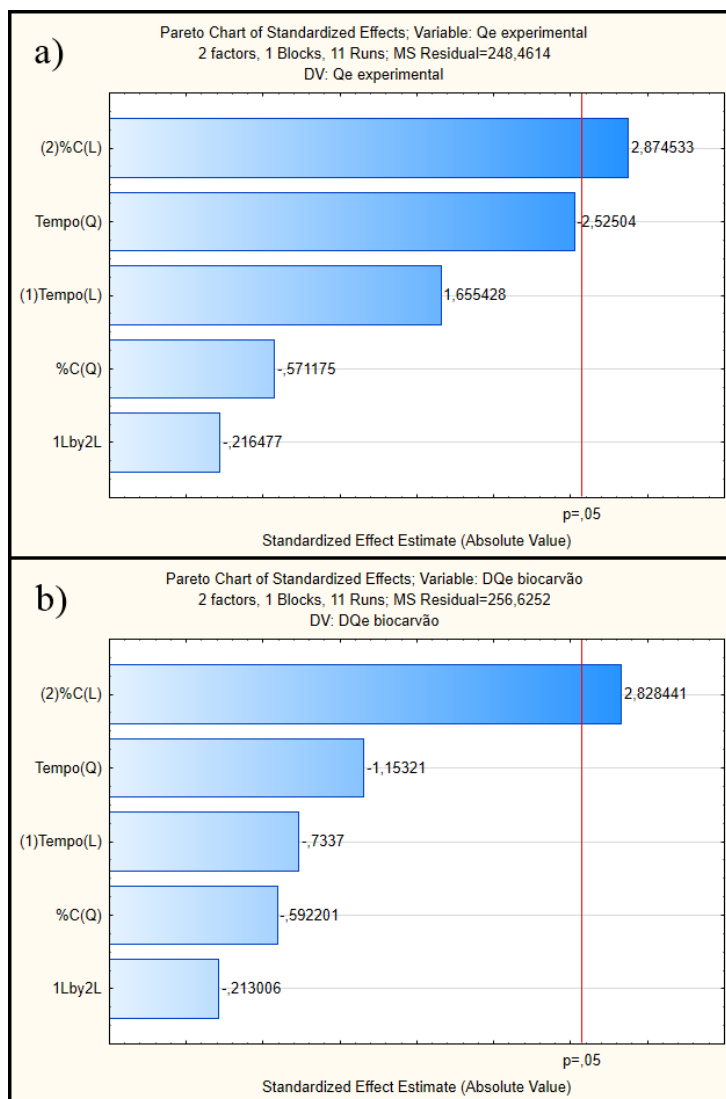


Figura 5 Diagrama de Pareto de **a)** Qe experimental **b)** Qe experimental – Qt teórico.

A função de *desirability* para Qe e Qe-Qt (Figura 6) foi utilizada para determinação das condições ótimas relacionadas à capacidade de adsorção de AM. Em ambos os casos, os tempos ótimos de contato e a porcentagem ótima de caulinita no material foram de 353 minutos e 20%, respectivamente. Nessas condições tanto a adsorção experimental quanto o aumento de adsorção quando comparado sem argila atingem seu ótimo operacional e tem o melhor desempenho dos materiais para adsorver a maior quantidade possível de AM. O tempo de adsorção é próximo com o tempo que o biocarvão em si se aproxima da adsorção constante observada no gráfico de cinética de adsorção, tendo em vista que nos tempos de equilíbrio estudados pelo DCCR são acima do tempo de equilíbrio da caulinita.

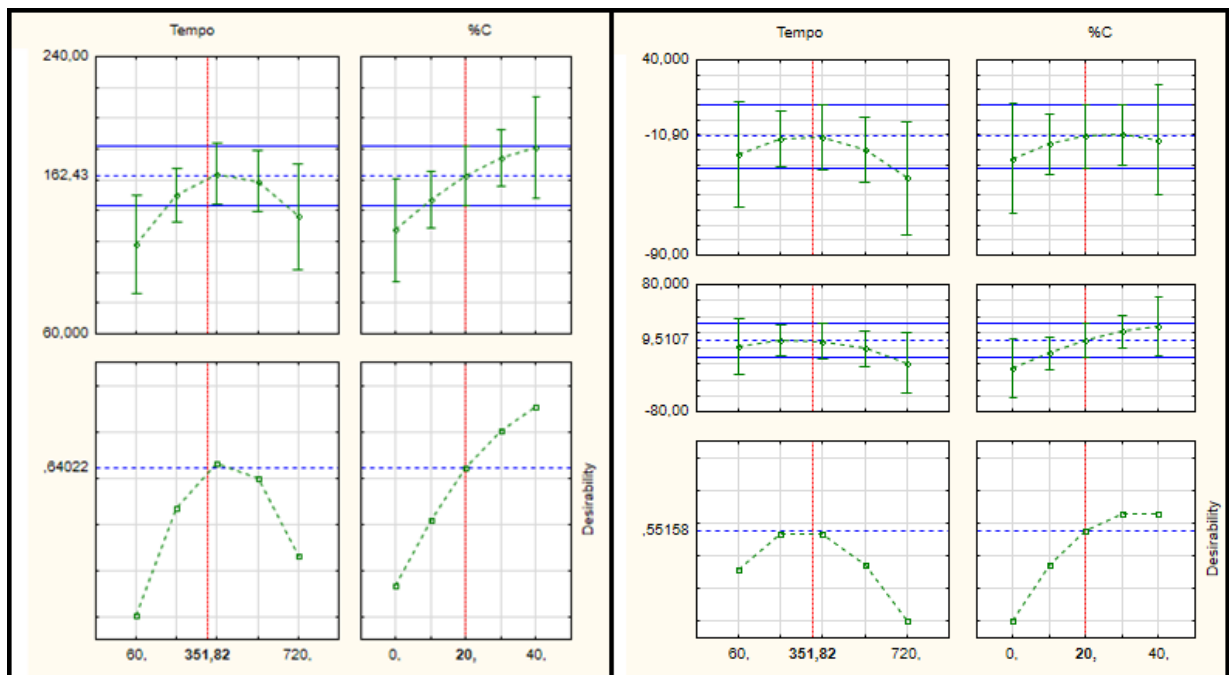


Figura 6: Funções de *desirability* para Q_e experimental e para Q_e experimental – Q_t teórico.

4. Conclusão

Nos processos de adsorção de AM em BP260 e em caulinita isoladamente, a argila apresentou um melhor processo de adsorção do corante, tendo maior capacidade de adsorção e um processo de adsorção mais rápido quando comparado ao biocarvão.

Em misturas de biocarvão e argila, foi possível determinar os parâmetros necessários para o aumento da capacidade de adsorção de AM com a adição de caulinita em BP260 por meio do uso do DCCR. A porcentagem de 20% de caulinita em biocarvão e o tempo de equilíbrio de aproximadamente 352 minutos foram os parâmetros ótimos para a adsorção nas condições do estudo.

Referências

[1] JUNG, C.; BOATENG, L.K.; FLORA, J.R.V.; OH, J.; BRASWELL, M.C.; SON, A.; YOON, Y. Competitive adsorption of selected non-steroidal anti-inflammatory drugs on activated biochars: Experimental and molecular modeling study. *Chemical Engineering Journal* v.264, 1–9, 2015.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.076>

[2] ZHANG, T., ZHU, X., SHI, L., LI, J., LI, S., LÜ, J., LI, Y., 2017. Efficient removal of lead from solution by celery-derived biochars rich in alkaline minerals. *Bioresource Technology* 235, 185–192, 2017.
[10.1016/j.biortech.2017.03.109](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.03.109)

[3] DAWOOD, S.; SEN, T. S.; PHAN, C. Synthesis and characterization of slow pyrolysis pine cone bio-char in the removal of organic and inorganic pollutants from aqueous solution by adsorption: Kinetic, equilibrium, mechanism and thermodynamic. *Bioresource Technology* v. 246, 76–81, 2017.
[10.1016/j.biortech.2017.07.019](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.07.019)

[4] DIAS, D. S.; CRESPI, M. S.; TORQUATO, L. D. M.; KOBELNICK, M.; RIBEIRO, C. A. Torrefied banana tree fiber pellets having embedded urea for agricultural use. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v.191(1), 705-712, 2018.

10.1007/s10973-016-6049-7

[5] BHOMICK, P. C.; SUPONG, A.; BARUAH, M.; PONGENER, C.; SINHA, D. Pine Cone biomass as an efficient precursor for the synthesis of activated biocarbon for adsorption of anionic dye from aqueous solution: Isotherm, kinetic, thermodynamic and regeneration studies. *Sustainable Chemistry and Pharmacy* v.10 41–49, 2018.
<https://doi.org/10.1016/j.scp.2018.09.001>

[6] ELKADY, M. F., IBRAHIM, A. M., EL-LATIF, M. M. A. Assessment of the adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic for the potential removal of reactive red dye using eggshell biocomposite beads. *Desalination*, v.278, 412–423, 2011.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.05.063>

[7] MAHMOODI, N.; HAYATI, M.B.; ARAMI, M.; LAN, C.; 2011. Adsorption of textile dyes on pine cone from colored wastewater: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Desalination* 268, 117-125, 2011.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.10.007>

[8] SHIMIZU, J. Y.; SPIR, I. H. Z. Seleção de *Pinus elliottii* pelo valor genético para alta produção de resina. *Boletim de Pesquisa Florestal, Colombo*, v.38, 103-117, 1999.

[9] WAN, Y. C.; CHEN, Y.; CUI, Z. X.; DING, H.; GAO J. K. A promising form-stable phase change material prepared using cost effective pinecone biochar as the matrix of palmitic acid for thermal energy storage. *Scientific Reports*, v.9, 11535, 2019.

[10] SIZMUR, T.; FRESNO, T.; GÖKÇEN, A.; FROST, H.; JIMÉNEZ, E. M. Biochar modification to enhance sorption of inorganics from water. *Bioresource Technology* v.246 34–47, 2017.
<https://doi.org/10.1038/s41598-019-47877-z>

[11] YAO, Y.; GAO, B.; FANG, J.; ZHANG, M.; CHEN, H.; ZHOU, Y.; CREAMER, A.E.; SUN, Y.; YANG, L.; Characterization and environmental applications of clay–biochar composites. *Chem. Eng. J.* v.242, 136–143, 2014.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.12.062>

[12] SALEHI, E.; ASKARI, M.; VELASHJERDI, M.; ARAB, B. Phosphoric acid-treated Spent Tea Residue Biochar for Wastewater Decoloring: Batch Adsorption Study and Process Intensification using Multivariate Data-based Optimization, *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, V.158, 108170, 2020
<https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.108170>

[13] ZOLGHARNEIN, J.; SHAHMORADI, A.; GHASEMI, J. Comparative study of Box–Behnken, central composite, and Doehlert matrix for multivariate optimization of Pb (II) adsorption onto Robinia tree leaves. *Journal Chemometrics*, 27, 12-20, 2013

[14] LEAL, P. V. B., DOS ANJOS, J. P., MAGRIOTIS, Z. M. Estudo da adsorção do corante azul de metileno em caulinita rosa. *Jornal de Biotecnologia e Biodiversidade*, v.2, 38–42, 2011.
<https://doi.org/10.1002/cem.2487>

[15] CRINI, G., Non Conventional Low – cost absorbents for dye removal a review. *Bioresource Technology*, v.97(9), 1601 – 1085, 2005.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.05.001>

[16] SEWU, D. D.; LEE, D. S.; TRAN, H. N.; WOO, S. H. Effect of bentonite-mineral co-pyrolysis with macroalgae on physicochemical property and dye uptake capacity of bentonite/biochar composite, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, v.104, 106-113, 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2019.08.017>

[17] ZOLGHARNEIN, J.; BAGTASH, M.; SHARIATMANESH, T. Simultaneous removal of binary mixture of Brilliant Green and Crystal Violet using derivative spectrophotometric determination, multivariate optimization and adsorption characterization of dyes on surfactant modified nano- γ -alumina, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, v.137, 1016-1028, 2015

<http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2014.08.115>

[18] PEREIRA, E. L. Tratamento Da Água Residuária Da Indústria De Biodiesel Utilizando Reator Anaeróbio Em Bateladas Sequenciais, Tese (Doutorado em engenharia agrícola) – Universidade Federal de Viçosa, 2017.