

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Mateus da Silva Mesquita

**ADSORÇÃO DE FENOL POR BIOCÁRVÃO DE *EUCALYPTUS*
SALIGNA ATIVADO COM $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$**

Santa Maria, RS
2023

Mateus da Silva Mesquita

**ADSORÇÃO DE FENOL POR BIOCÁRVÃO DE *EUCALYPTUS*
SALIGNA ATIVADO COM $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**.

Orientador: Prof.º Dr.º Daniel A. Bertuol
Coorientador: Prof.º Dr.º Eduardo H. Tanabe

Santa Maria, RS
2023

Mesquita, Mateus da Silva

Adsorção de fenol por biocarvão de *Eucalyptus saligna* ativado com $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / Mateus da Silva Mesquita. - 2023.

86 p.; 30 cm

Orientador: Daniel Assumpção Bertuol

Coorientador: Eduardo Hiromitsu Tanabe

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, RS, 2023

1. Tratamento de água residuária 2. Fenol 3. Adsorção 4. Níquel 5. Biocarvão I. Assumpção Bertuol, Daniel II. Hiromitsu Tanabe, Eduardo III. Título.

Sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFSM. Dados fornecidos pelo autor(a). Sob supervisão da Direção da Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central. Bibliotecária responsável Paula Schoenfeldt Patta CRB 10/1728.

Declaro, MATEUS DA SILVA MESQUITA, para os devidos fins e sob as penas da lei, que a pesquisa constante neste trabalho de conclusão de curso (Dissertação) foi por mim elaborada e que as informações necessárias objeto de consulta em literatura e outras fontes estão devidamente referenciadas. Declaro, ainda, que este trabalho ou parte dele não foi apresentado anteriormente para obtenção de qualquer outro grau acadêmico, estando ciente de que a inveracidade da presente declaração poderá resultar na anulação da titulação pela Universidade, entre outras consequências legais.

Mateus da Silva Mesquita

**ADSORÇÃO DE FENOL POR BIOCARVÃO DE *EUCALYPTUS*
SALIGNA ATIVADO COM $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**.

Aprovado em 30 de Novembro de 2023.

Daniel Assumpção Bertuol, Prof.º Drº (UFSM)
(Presencial)

Gustavo Reisdörfer, Prof.º Drº (UNIVATES)
(Videoconferência)

Maurício Dalla Costa Rodrigues da Silva, Drº (UFN)
(Parecer)

Santa Maria, RS
2023

AGRADECIMENTOS

A todos da minha família, que me apoiaram em diversos momentos, à distância ou próximos.

Aos orientadores, Dr. Daniel Assumpção Bertuol e Dr. Eduardo Hironitsu Tanabe, que compartilharam de seus conhecimentos científicos durante todo período do mestrado.

A todos do LAPAM e da CADEQ, que foram ótimos colegas e amigos(as).

Aos secretários do PPGEQ, Guilherme e Marcos, que forneceram todo apoio administrativo.

A coordenação do PPGEQ, que me atendeu quando preciso.

Ao Programa de Recursos Humanos 52.1 (PRH), pela oportunidade oferecida.

A Universidade Federal de Santa Maria e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química por ceder o espaço para realização do estudo.

“Para ter boas ideias é preciso pensar em
muitas e então jogar as ruins fora”
(Linus Pauling).

RESUMO

ADSORÇÃO DE FENOL POR BIOCÁRVÃO DE *EUCALYPTUS SALIGNA* ATIVADO COM $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

AUTOR: Mateus da Silva Mesquita
ORIENTADOR: Daniel A. Bertuol
COORIENTADOR: Eduardo H. Tanabe

Atualmente, o tratamento da água de formação é um dos maiores desafios da indústria petrolífera. Dentre os diversos poluentes presentes na água produzida, o fenol é um dos mais preocupantes devido à sua toxicidade quando em excesso. Assim, este estudo teve por objetivo sintetizar um biocárvão de serragem de *Eucalyptus saligna* ativado com NiCl_2 em pirólise lenta de leito fixo e avaliar sua capacidade de adsorção de fenol. Ao comparar os resultados do adsorvente ativado quimicamente com um adsorvente puro, notou-se a maior eficiência de remoção de fenol através do biocárvão ativado com NiCl_2 . Notavelmente o alargamento médio dos poros e a obtenção de grupos funcionais novos e/ou intensificados (principalmente contendo O) justificaram a melhor adsorção. Ambos os adsorventes foram caracterizados usando espectroscopia por energia dispersiva, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, difratometria de raios-X e porosimetria de nitrogênio por meio do método Brunauer-Emmet-Teller e Barrett, Joyner e Halenda. A capacidade de adsorção do biocárvão ativado- NiCl_2 variou pouco ($Q=21$ a 21.4 mg.g^{-1}) em diferentes faixas de pH da solução fenólica (2 a 9). Os testes de dosagem ideal do biocárvão indicaram o valor de 1 g.L^{-1} . Quanto aos testes cinéticos da adsorção, estes se ajustaram ao modelo de Elovich ($R^2_{\text{adj.}}=0.99$, $\text{MRE}=2.412\%$), sugerindo a obtenção do equilíbrio aos 240 minutos, através de uma adsorção química em superfície heterogênea (irregular). As isotermas confirmaram que múltiplas camadas do adsorvente tenham atuado para a remoção do fenol e isto se justificou pelas ótimas adaptações dos modelos de Redlich-Peterson ($R^2_{\text{adj.}}=0.998$, $\text{MRE}=1.46\%$) e Freundlich ($R^2_{\text{adj.}}=0.995$, $\text{MRE}=3.74\%$). A capacidade máxima de adsorção obtida pelo biocárvão ativado- NiCl_2 foi igual a 76.65 mg.g^{-1} ($C_0=200 \text{ mg.L}^{-1}$). Além disto, o estudo termodinâmico sugeriu que a adsorção apresentou comportamento exotérmico ($\Delta H^0=-54.71 \text{ kJ.mol}^{-1}$), espontâneo ($\Delta G^0=-33.51 \text{ kJ.mol}^{-1}$, quando $T=303.15\text{K}$) e ordenado ($\Delta S^0=-0.07 \text{ kJ.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$), justificados pela equação de Van't Hoff com K_e^0 adimensional (Redlich-Peterson: $R^2_{\text{adj.}}=0.859$). Curiosamente os mecanismos de interações físicas predominaram durante a termodinâmica. Portanto, foi sugerido um sistema de adsorção em dois estágios (1º: físico 'Forças de Van der Waals' e 2º: químico 'Complexo doador-aceitador de elétrons'). Também efetuou-se o estudo da força iônica quando NaCl variou de 0 a 1000 mM em solução. Não observou-se interferências importantes neste teste. Por fim, os experimentos de dessorção foram realizados por tratamento térmico em atmosfera inerte. Após três ciclos de regeneração a eficiência se manteve próxima a 70%. Através de eluentes a regeneração não foi eficiente, possivelmente devido às fortes ligações químicas entre o adsorvente e o adsorbato.

Palavras-chave: Tratamento de água residuária. Fenol. Adsorção. Níquel. Biocárvão.

ABSTRACT

ADSORPTION OF PHENOL USING *EUCALYPTUS SALIGNA* BIOCHAR ACTIVATED WITH $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

AUTHOR: Mateus da Silva Mesquita

ADVISOR: Daniel A. Bertuol

CO-ADVISOR: Eduardo H. Tanabe

The treatment of formation water still represents one of the greatest challenges in the oil industry. Among the various pollutants found in produced water, phenol is of particular concern, due to its high toxicity. The aim of this work was to synthesize a *Eucalyptus saligna* sawdust biochar activated with NiCl_2 in fixed bed slow pyrolysis, followed by evaluation of its capacity for the adsorption of phenol. When comparing the results of chemically activated adsorbent with a pristine adsorbent, the higher efficiency in phenol removal was observed with biochar activated with NiCl_2 . The noteworthy widening of pores on average and the acquisition of new and/or intensified functional groups (mostly containing O) justified the enhanced adsorption. Both adsorbents were characterized using scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, powder X-ray diffractometry, nitrogen porosimetry using the Brunauer-Emmett-Teller and Barrett, Joyner e Halenda method. The adsorption capacity of the activated biochar with NiCl_2 varied slightly ($Q=21$ a $21.4 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) at different pH of the phenolic solution (2 to 9). The ideal dosage of biochar obtained was $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. The adsorption kinetics could be fitted using the Elovich model ($R^2_{\text{adj.}}=0.99$, $\text{MRE}=2.412\%$), suggesting the attainment of equilibrium at 240 minutes through chemical adsorption on a heterogeneous (irregular) surface. The adsorption isotherms confirmed that multiple layers of the adsorbent were involved in phenol removal, justified by the excellent fits of the Redlich-Peterson ($R^2_{\text{adj.}}=0.998$, $\text{MRE}=1.46\%$) and Freundlich models ($R^2_{\text{adj.}}=0.995$, $\text{MRE}=3.74\%$). The maximum adsorption capacity of the activated biochar with NiCl_2 obtained was $76.65 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ($C_0=200\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Furthermore, thermodynamic evaluation indicated that the adsorption was exothermic ($\Delta H^0=-54.71 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), spontaneous ($\Delta G^0=-33.51 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), ordered ($\Delta S^0=-0.07 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$), justified by the Van't Hoff equation with dimensionless K_e^0 (Redlich-Peterson: $R^2_{\text{adj.}}=0.859$). Interestingly, physical interaction mechanisms predominated during thermodynamics. Therefore, a two-stage adsorption system was suggested (1st: physical 'Van der Waals forces' and 2nd: chemical 'electron donor-acceptor complex'). The study of ionic strength was also conducted, varying NaCl from 0 to 1000 mM in solution, with no significant interferences observed. Finally, desorption experiments were carried out through thermal treatment in an inert atmosphere. After three regeneration cycles, the efficiency remained close to 70%. Regeneration through eluents was not efficient, possibly due to the strong chemical bonds between the adsorbent and the adsorbate.

Keywords: Wastewater treatment. Phenol. Adsorption. Nickel. Biochar.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Biocarvão para adsorção de fenol.....	24
Figura 2 – Exemplo de modelos cinéticos de PPO, PSO e Elovich	32
Figura 3 – Exemplos de curvas dos modelos isotérmicos de Freundlich, Langmuir e Redlich-Peterson	34
Figura 4 - Adsorção em dois estágios	38
Figure 5 - SEM images and EDS analysis of chemical elements present in the biochars. (A and C) Pristine biochar; (B and D) NiCl ₂ -activated biochar. Images acquired at 3000× magnification	48
Figure 6 - X-ray diffractograms of the pristine and activated biochars	50
Figure 7 - FT-IR spectra of the pristine and activated biochars	51
Figure 8 - Comparison of the phenol adsorption capacities of the pristine and NiCl ₂ -activated biochars. Experimental conditions: C ₀ = 40 mg.L ⁻¹ , T = 303.15 K, 150 rpm, pH 6.4 ± 0.15, t = 30 min and biochar dosage = 2 g.L ⁻¹	52
Figure 9 - Effect of initial pH on the adsorption of phenol by the NiCl ₂ -activated biochar. (A) initial pH vs R(%) vs Q (mg.g ⁻¹) and (B) pH _{PZC} : initial pH vs final pH. Experimental conditions: C ₀ = 40 mg.L ⁻¹ , T = 303.15 K, 150 rpm, pH 1.96-9.27, t = 60 min and biochar dosage = 2 g.L ⁻¹	53
Figure 10 - Effect of the NiCl ₂ -activated biochar dosage on adsorption capacity (Q) and phenol removal percentage (R). Experimental conditions: C ₀ = 40 mg.L ⁻¹ , T = 303.15 K, 150 rpm, pH 6.4 ± 0.15, t = 60 min and biochar dosage = 0.5-4 g.L ⁻¹	54
Figure 11 - Kinetics of phenol adsorption on the NiCl ₂ -activated biochar. Experimental conditions: C ₀ = 40 mg.L ⁻¹ , T = 303.15 K, 150 rpm, pH 6.4 ± 0.15, t = 0-960 min and biochar dosage = 1 g.L ⁻¹	55
Figure 12 - Comparison of the fits obtained using the different isotherm models applied to the experimental data. (A) Experimental data for all temperatures. Isotherm models for (B) 303.15 K, (C) 313.15 K, (D) 323.15 K, and (E) 333.15 K. Experimental conditions: C ₀ = 20-200 mg.L ⁻¹ , T = 303.15-333.15 K, 150 rpm, pH 6.4 ± 0.15, t = 240 min and biochar dosage = 1 g.L ⁻¹	58
Figure 13 - Van't Hoff graph obtained using the Redlich-Peterson model data, with non-dimensional K _e ⁰	60

Figure 14 - Effect of solution ionic strength on the adsorption of phenol by the NiCl ₂ -activated biochar. Conditions: C ₀ = 200 mg.L ⁻¹ , T = 303.15 K, 150 rpm, pH 6.4 ± 0.15, t = 240 min and biochar dosage = 1 g.L ⁻¹	61
Figure 15 - Regeneration efficiencies obtained for the NiCl ₂ -activated biochar saturated with phenol. Saturation conditions: C ₀ = 200 mg.L ⁻¹ , T = 303.15 K, 150 rpm, pH 6.4 ± 0.15, t = 240 min and biochar dosage = 1 g.L ⁻¹	62

LISTA DE TABELAS

Table 1 - General adsorption parameters	44
Table 2 - Specific surface areas and average pore sizes of the biochars	49
Table 3 - Data obtained for application of the nonlinear PFO, PSO, and Elovich kinetic models	56
Table 4 - Data obtained using the isotherm models.....	57
Table 5 - Comparison of the NiCl ₂ -activated biochar with other adsorbents reported for the treatment of water containing phenol	59
Table 6 – Thermodynamic parameters obtained for adsorption using the NiCl ₂ -activated biochar	61

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

4AAP	4-Aminoantipirina
ABS	Absorção
BET	Braunauer, Emmett e Teller
BJH	Barrett, Joyner e Halenda
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DRX	Difração de raios-X
EDS	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i> (Espectroscopia por energia dispersiva)
FT-IR	Espectrômetro no infravermelho com transformada de Fourier
GC-MS	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas
HRP	Enzima Horseradish Peroxidase
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
MRE	<i>Mean Relative Error</i> (Erro Relativo Médio)
pH _{PCZ}	pH do ponto de carga zero
pK _a	Logaritmo negativo de base 10 da constante de dissociação de ácido
PFO (PPO)	<i>Pseudo-First Order</i> (Pseudo-Primeira Ordem)
PSO	<i>Pseudo-Second Order</i> (Pseudo-Segunda Ordem)
R ²	Coefficiente de determinação
R ² _{adj.}	Coefficiente de determinação ajustado
RSS	<i>Residual Sum of Square</i> (Soma dos quadrados residuais)
RP	Redlich-Peterson
SEM (MEV)	<i>Scanning electron microscopy</i> (Microscopia Eletrônica de Varredura)
UV-Vis	Ultravioleta-Visível

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Significado	Unidade
bbl.d^{-1}	Barris por dia	bbl.d^{-1}
C_e	Concentração no equilíbrio	mg.L^{-1}
C_0	Concentração inicial	mg.L^{-1}
k_1	Constante do modelo de PPO	min^{-1}
k_2	Constante do modelo de PSO	$\text{g.mg}^{-1}\text{min}^{-1}$
K_e^0	Constante de Vant'hoff	Adimensional
K_F	Constante de equilíbrio de Freundlich	$((\text{mg.g}^{-1}).((\text{mg.L}^{-1})^n)^{-1})$
K_L	Constante de equilíbrio de Langmuir	L.mg^{-1}
K_{RP}	Constante de RP	L.kg^{-1}
Mm^3	Mega metro cúbico	Mm^3
M	Molar	mol.L^{-1}
mM	Milimolar	$10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
n_F	Constante de Freundlich	-
Q	Capacidade de adsorção	mg.g^{-1}
Q_e	Capacidade de adsorção no equilíbrio	mg.g^{-1}
$Q_{\text{máx.}}$	Capacidade máxima de adsorção	mg.g^{-1}
Q_r	Capacidade de adsorção após regeneração	mg.g^{-1}
Q_v	Capacidade de adsorção do adsorvente virgem	mg.g^{-1}
R	Constante dos gases, universal	$\text{kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
RPM	Rotação por minuto	RPM
$R\%$	Eficiência de remoção	%
$\text{RE}\%$	Eficiência de regeneração	%
t	Tempo	min.
T	Temperatura	K ou $^{\circ}\text{C}$
V	Volume	L
ΔG^0	Energia livre de Gibbs	kJ.mol^{-1}
ΔH^0	Entalpia de adsorção	kJ.mol^{-1}
ΔS^0	Entropia de adsorção	$\text{kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
α	Taxa de adsorção inicial de Elovich	$\text{mg.g}^{-1}\text{min}^{-1}$

α_{RP}	Constante de equilíbrio de RP	$L.mg^{-1}$
β	Constante de dessorção de Elovich	$g.mg^{-1}$
β_{RP}	Expoente do modelo de RP	-

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	OBJETIVOS	19
2.1	Objetivo Geral	19
2.2	Objetivos específicos	19
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1	Água produzida na indústria petrolífera brasileira	20
3.1.1	Compostos Fenólicos	21
3.2	Métodos de tratamento de fenol	21
3.2.1	Adsorção.....	23
3.3	Síntese do biocarvão	25
3.3.1	Escolha da biomassa lignocelulósica	25
3.3.2	Pirólise.....	26
3.3.3	Ativação do adsorvente	26
3.4	Caracterização do adsorvente	27
3.4.1	Principais grupos funcionais dos biocarvões.....	28
3.4.2	Cristalinidade.....	29
3.4.3	Área superficial específica e porosidade	29
3.5	Análise da capacidade e eficiência de adsorção: Modelos cinéticos, isotérmicos e termodinâmicos.....	30
3.5.1	pH inicial	31
3.5.2	Força iônica de NaCl.....	31
3.5.3	Dosagem do adsorvente	31
3.5.4	Cinética.....	32
3.5.5	Isoterma	33
3.5.6	Termodinâmica	35
3.5.7	Dessorção	36
3.6	Análises estatísticas (R^2 , R^2_{adj} e %MRE).....	37
3.7	Modelo de adsorção de fenol em dois estágios	38
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1	Introduction	40
4.2	Materials and methods	42

4.2.1	Chemical reagents and biomass.....	42
4.2.2	Characterization.....	43
4.2.3	Preparation of the biochars.....	43
4.2.4	Adsorption experiments.....	44
4.2.5	Data analysis.....	45
4.3	Results and discussion.....	48
4.3.1	Characterization of the biochars.....	48
4.3.1.1	SEM-EDS.....	48
4.3.1.2	Specific surface area and average pore size of the biochars.....	49
4.3.1.3	X-ray diffraction.....	49
4.3.1.4	FT-IR.....	50
4.3.2	Adsorption experiments.....	51
4.3.2.1	Comparison of the adsorption efficiencies of the biochars.....	51
4.3.2.2	Effect of initial pH.....	52
4.3.2.3	Effect of activated biochar dosage.....	54
4.3.2.4	Kinetic study.....	55
4.3.2.5	Isotherms.....	56
4.3.2.6	Thermodynamic calculations.....	59
4.3.2.7	Ionic strength.....	61
4.3.2.8	Desorption.....	62
4.4	Conclusions.....	63
	Article References.....	64
5	CONCLUSÃO GERAL	72
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	74
	REFERÊNCIAS DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	74

1 INTRODUÇÃO

O fenol é um reagente químico tóxico comumente encontrado nos efluentes industriais. A água produzida (AP) na exploração e desenvolvimento de reservatórios de petróleo e gás contém fenol, além de outros diversos compostos (Carvalho et al., 2016). De modo geral, essa água é composta de alta salinidade, sólidos dissolvidos totais (TDS), óleos e graxas (O&G), hidrocarbonetos aromáticos como benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX), ácidos orgânicos, compostos fenólicos, entre outros (Al-Ghouti et al., 2019).

Há alguns anos, na indústria petrolífera brasileira, a AP tem sido obtida em quantia proporcional ao petróleo e por isto tem sido alvo de estudos e caracterizações (ANP, 2023a; Gabardo et al., 2011; Lima, R. et al., 2008; Silva & Madureira, 2015). Este efluente comumente é reaproveitado e aplicado na injeção dos poços de exploração petrolífera (Younis et al., 2020). No caso de descarte da AP em águas superficiais, a presença em excesso de compostos fenólicos é um fator preocupante (El-Naas et al., 2010). No Brasil o efluente deve ser descartado contendo concentrações baixas destes compostos, sendo o limite para descarte entre 0.1 e 0.5 ppm (Chagas et al., 2015; Resolução 355, 2017; Resolução 430, 2011). Portanto, evidencia-se a preocupação com o manejo correto destes efluentes.

O fenol é caracterizado pela presença de um anel benzênico ligado a um grupo hidroxila e por isso é denominado como aromático e levemente ácido ($pK_a \approx 10$). O fenol pode ser perigoso quando em contato com os seres-vivos, devido sua toxicidade (Dong et al., 2021; Singh, R. et al., 2021). Assim como o fenol, demais compostos fenólicos podem apresentar característica semelhante, o que eleva o grau de preocupação do destino destes efluentes. Estes materiais são persistentes à degradação no meio líquido (Mohamed et al., 2020), podendo apresentar meia-vida de vinte dias em água (Department of Climate Change, Energy, the Environment and Water, 2022).

Diversas tecnologias já existem para o tratamento de fenol, porém muitas apresentam desvantagens, como a necessidade de um equipamento robusto, processamento lento e/ou caro (Shourian et al., 2009; Yavuz & Kopalal, 2006). Ótimas tecnologias de tratamento são categorizadas conforme o nível de concentração do poluente: em altas concentrações (≥ 500 ppm) a extração por solvente é viável, enquanto que os tratamentos biológicos e físico químicos, como a adsorção, são utilizados para níveis inferiores de fenóis (≤ 500 ppm) (Beker et al., 2010). Diferentes estudos avaliaram a remoção do fenol em uma gama de concentrações: 500 ppm (Singh, R. et al., 2021), 300 ppm (El-Naas et al., 2010), 200 ppm (Dong et al., 2021), 140 ppm

(Lawal et al., 2021) e 100 ppm (Mohammed et al., 2018), demonstrando a eficiência da adsorção na remoção de fenol.

A adsorção é um método eficaz de tratamento de efluentes orgânicos, pois é barato e reversível (Alkaram et al., 2009). Adsorventes carbonáceos porosos e aromáticos, como os biocarvões, são ideais para o tratamento de fenol em meio aquoso, devido a capacidade de estabelecer principalmente interações π - π entre adsorvente e adsorbato (Mohammed et al., 2018). Os biocarvões são obtidos a partir da pirólise de biomassas (Missau et al., 2021). Estas podem ser de origem agroindustrial e caracterizam-se como materiais residuais de baixo custo (Dong et al., 2021), podendo servir como rota sustentável para o tratamento de efluentes (Sato et al., 2020). No estado do Rio Grande do Sul a quantia de serragem residual das indústrias madeireiras é alta e seu destino muitas vezes é a queima (Hillig et al., 2009). Estes materiais são caracterizados como lignocelulósicos e são amplamente sugeridos como precursores de biocarvões (Rangabhashiyam & Balasubramanian, 2019). Porém, os biocarvões em sua forma pura podem apresentar limitada eficiência de adsorção, pois durante a pirólise sua ativação limita a obtenção de porosidade adequada e de grupos funcionais (Demiral et al., 2021; Patra et al., 2021).

Portanto, o adsorvente pode ser modificado pela rota física ou química de ativação. As ativações com compostos químicos podem ser vantajosas em relação a ativações físicas com CO_2 , por exemplo, devido as menores temperaturas exigidas para a síntese, assim como o menor número de etapas para obtenção do adsorvente (Skodras et al., 2007). Com o uso de diferentes reagentes, como KOH , ZnCl_2 , H_3PO_4 e FeCl_3 , na impregnação da biomassa antes da pirólise, os biocarvões obtidos na literatura demonstram positiva alteração do seus tamanhos dos poros e também da sua estrutura química (Dong et al., 2021; Mohanty et al., 2005; Singh, R. et al., 2021; Zhang, T. et al., 2023). Sendo assim, estes materiais são capazes de elevar sua capacidade de adsorção de fenol. Os compostos químicos de níquel também são ótimas alternativas para ativação de adsorventes, pois estes são capazes de catalisar a ativação do biocarvão através da melhor transferência de calor na biomassa, aumentando assim a liberação de hidrogênio durante a síntese e por fim culminando no melhor arranjo dos anéis aromáticos (Collard et al., 2012; Wang, W. et al., 2021). Além disto, até o presente momento não há indícios de artigos que tenham utilizado apenas sais de níquel na ativação de biocarvões, visando a adsorção de fenol (Akhil et al., 2021; Alimohammadi et al., 2022; Grace Pavithra et al., 2023; Qiu et al., 2022; Shen et al., 2014).

Diante do contexto, o principal objetivo do estudo foi obter um biocarvão ativado com cloreto de níquel, para avaliar a remoção de fenol em meio aquoso através de um tratamento simples e eficiente. Para esse propósito, foi necessária a obtenção do adsorvente através da aplicação de pirólise lenta, sendo utilizada como biomassa a serragem de madeira *Eucalyptus saligna* impregnada com solução de cloreto de níquel (II) hexahidratado ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

As adsorções de fenol foram pautadas pelos parâmetros presentes em água produzida da indústria petrolífera brasileira. A adsorção foi verificada sob várias condições experimentais, tais como: efeito do pH, dosagem do adsorvente, cinética, isoterma de equilíbrio, termodinâmica, força iônica e reciclo. Todavia, ressalta-se o interesse também de comparar a capacidade máxima de adsorção do biocarvão ativado com NiCl_2 em relação a outros biocarvões da literatura.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Sintetizar um biocarvão de *Eucalyptus saligna* ativado por NiCl_2 e aplicá-lo na adsorção de fenol em solução aquosa, visando o estudo da eficiência do adsorvente no equilíbrio.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar biocarvões com e sem catalisador, através da pirólise lenta, usando como biomassa a serragem de *Eucalyptus saligna*;
- Caracterizar os adsorventes produzidos por meio de diferentes técnicas: FT-IR, DRX, MEV-EDS e BET/BJH;
- Comparar a capacidade de adsorção e eficiência de remoção entre os biocarvões;
- Avaliar o efeito dos diferentes pH iniciais da solução aquosa de fenol e o valor de pH_{PZC} ;
- Obter a dosagem ideal do adsorvente;
- Realizar o estudo cinético da adsorção do fenol com base em modelos cinéticos;

- Observar o estudo de isoterma em quatro temperaturas diferentes: 30, 40, 50 e 60 °C. Compará-lo com os modelos de Freundlich, Langmuir e Redlich-Peterson e mensurar o tipo de camada superficial do adsorvente;
- Obter o $Q_{\text{máx}}$. e compará-lo com outros adsorventes da literatura;
- Avaliar o comportamento termodinâmico do biocarvão através da equação de Van't Hoff e estimar o mecanismo de adsorção (física ou química);
- Mensurar a interferência da força iônica de NaCl na adsorção de fenol;
- Avaliar o resuso do biocarvão após experimentos de dessorção e sua eficiência de regeneração em diferentes ciclos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Água produzida na indústria petrolífera brasileira

A água produzida (AP) nas formações subterrâneas das plataformas petrolíferas *offshore* e/ou *onshore* é o efluente de maior volume na exploração e desenvolvimento de reservatórios de petróleo e gás (Carvalho et al., 2016; Gabardo et al., 2011). Este efluente vem ganhando atenção com o passar do tempo, devido ao aumento das atividades industriais (Al-Ghouti et al., 2019; Siagian et al., 2018). Nos últimos dois anos no Brasil, a cada barril de petróleo gerado, um barril de água foi obtido (ANP, 2023a). Por mês, os campos que mais geraram barris de petróleo alcançaram entre 27 mil e 54 mil barris por dia (bbl.d^{-1}) (ANP, 2023b). Devido à grande quantia de água produzida na exploração petrolífera, o efluente comumente é aproveitado na injeção dos poços (ajuste da pressão), destinado às refinarias (misturado ao petróleo) ou descartado diretamente em águas superficiais, após devido tratamento (Duraisamy et al., 2013; Younis et al., 2020). Sabe-se que a AP é composta de alta salinidade, óleos e graxas (O&G), hidrocarbonetos aromáticos como benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX), ácidos orgânicos, compostos fenólicos, entre outros (Al-Ghouti et al., 2019). Portanto, o tratamento deste efluente requer tecnologias eficientes que reduzam as altas concentrações das diferentes substâncias presentes, reduzindo os danos ecológicos (descarte direto) e processuais (incrustação e corrosão nas tubulações e reservatórios) (Alomar et al., 2022; Liu et al., 2021).

Dentre os componentes tóxicos, a presença em excesso de compostos fenólicos na AP é um fator preocupante (Silva & Madureira, 2015). Limites rigorosos do Brasil indicam que a quantia para descarte varia entre 0.1 e 0.5 ppm, segundo as legislações do Conama e do

Consema (ambas ainda em vigor) (Chagas et al., 2015; Resolução 355, 2017; Resolução 430, 2011).

Por mais que os sistemas atuais de tratamento de AP sejam robustos e capazes de suportar as demandas da indústria petrolífera, alguns autores justificam que este efluente possa ser tratado através de procedimentos de melhor custo/benefício, como a adsorção por carvões ativados (Younis et al., 2020).

3.1.1 Compostos Fenólicos

Os compostos fenólicos são caracterizados pela presença de um ou mais grupos hidroxilas ligados à um anel benzênico ou outro anel areno (aromático) (Moss et al., 1995). São compostos orgânicos de acidez leve, porém são mais ácidos que os álcoois ($pK_a=16-17$) (Ouellette & Rawn, 2015). Na água produzida em campos de exploração brasileira, são relatados diferentes tipos de compostos fenólicos: fenol, o-Cresol, m-Cresol, p-Cresol, o-etilfenol, p-etilfenol, 2,6-dimetilfenol, 3,4-dimetilfenol, 1-naftol, 2,3,5-trimetilfenol e 2,3,5,6-tetrametilfenol (Silva & Madureira, 2015). O mais simples destes compostos fenólicos é o fenol e este é encontrado em grande quantidade na água produzida. Este composto apresenta um acentuado caráter neurotóxico (Dong et al., 2021), por isso seu descarte necessita de tratamento prévio. Se estes compostos entram em contato com a pele humana, por exemplo, podem facilmente oferecer riscos ao órgão (Anku et al., 2017). O tratamento deste efluente é efetivamente realizado por diversos métodos, como por exemplo, a degradação microbiana, separação por membranas e adsorção (Shourian et al., 2009; Younis et al., 2020). É preferível que as alternativas de tratamento não sejam caras, lentas ou que gerem poluição secundária.

3.2 Métodos de tratamento de fenol

O fenol pode ser removido em meio aquoso através de vários métodos. A degradação microbiana, por exemplo, é um destes procedimentos. Através da cepa *Pseudomonas* sp. SA01 degradou-se quase que completamente alta concentração de fenol (300 a 1000 mg.L⁻¹), porém foram necessárias 30 horas (Shourian et al., 2009). A oxidação química também é capaz de tratar o efluente contendo fenol. Esta técnica exigiu um reator de placas paralelas utilizando eletrodo de óxido metálico misto de rutênio (Yavuz & Koparal, 2006). Os autores aplicaram o método em um efluente real e alcançaram ótima remoção de fenol (94.5%), mas insatisfatória

remoção de DQO (70.1%). A degradação fotocatalítica é mais uma técnica viável para a remoção dos compostos fenólicos. A fotorreação de 2,4,5-triclorofenol (TCP) foi alcançada sob iluminação fluorescente e o TiO_2 também serviu como auxiliador na remoção do contaminante (Agrios et al., 2003). Entretanto, os testes de degradação fotocatalítica foram realizados durante 18 horas. A degradação ultrassônica também foi realizada na presença de TiO_2 , mas o resultado do tratamento de TCP ficou limitado ($\approx 50\%$ de degradação) e não justificou a demanda da aparelhagem (Pandit et al., 2001). Através da polimerização enzimática o tratamento alcança remoções excelentes. Em questão de 180 segundos a concentração de fenol cai de 3.08 mM para aproximadamente 0 mM. (Buchanan & Nicell, 2000). Porém os autores utilizaram uma mistura de peróxido de hidrogênio com a enzima HRP, que tem alto valor comercial. A separação por membranas de osmose reversa e de nano filtração também são alternativas viáveis para o tratamento de compostos fenólicos (Bódalo et al., 2009; Sotto et al., 2013). Dentre as técnicas utilizadas no tratamento da AP, estas são as mais completas (Ibrahim et al., 2023; Xu et al., 2010), pois atuam também na dessalinização, por exemplo. Mas estes tipos de tratamento podem formar incrustação na presença de outros compostos químicos (Ba^{2+} e Sr^{2+}) em solução (Younis et al., 2020). Outro método relatado para o tratamento de fenol é a extração com solvente. Esta técnica apresenta resultados regulares ($\approx 60\%$ de remoção de fenóis) e sua execução necessita de reagentes tóxicos, como o tolueno, o que vai de encontro com as políticas ambientais, visto que não há um destino final para o produto líquido final (Patel, 2021; Yang, C. et al., 2006). A literatura ainda relata que a oxidação catalítica de peróxido úmido é uma ótima alternativa de tratamento de fenol em solução. Esta técnica pode substituir o processo Fenton. Autores utilizaram carvão ativado e tridopado com N, S e Fe como catalisador do processo. O carvão serviu como imobilizador do Fe, para evitar a formação de lama no produto final. Este método foi capaz de tratar efluentes contendo fenol, todavia, a remoção não ultrapassou os 90% (Yang, G. et al., 2020). Também é possível utilizar a ozonização, que apesar de eficiente pode gerar novos produtos tóxicos após a degradação (Ma et al., 2020). Por fim sugere-se a adsorção, que dentre as técnicas citadas é uma ótima alternativa. A adsorção é muito recomendada por diversos autores para o tratamento de fenol, além de adsorver outras substâncias da AP, efetuando remoção de íons metálicos e agindo como desengordurante (Ibrahim et al., 2023). Este método é considerado de simples execução, além disto, os materiais adsorventes costumam ser eficazes ($\geq 90\%$ de remoção), de baixo custo e eficiente reutilização (Dong et al., 2021; El-Naas et al., 2010; Mohammed et al., 2018). Tempos de adsorção

reduzidos são necessários para o tratamento de fenol (Singh, R. et al., 2021) e o produto final líquido não é degradado, pois não há presença de OH^- .

3.2.1 Adsorção

A adsorção é amplamente utilizada no tratamento de efluentes orgânicos (Barquilha & Braga, 2021). Uma dedução simples sugere que os adsorventes conseguem facilmente acumular as moléculas do adsorbato em sua superfície (Figura 1) (Noble & Terry, 2004). Esta interação é realizada por preenchimento de poros, interações físicas (Força de Van der Waals) e químicas (transferência, troca ou compartilhamento de elétrons).

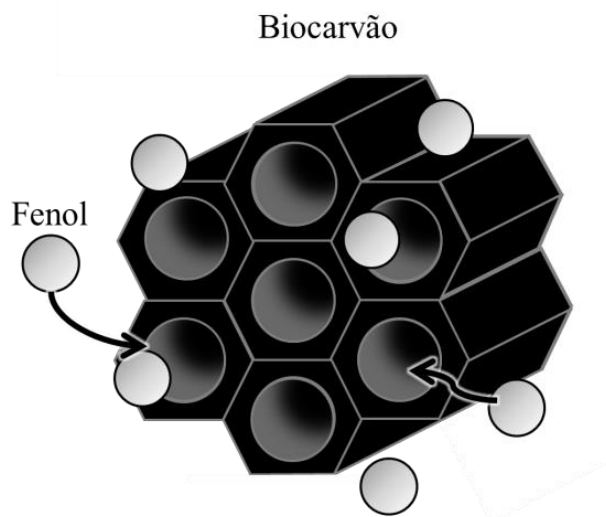
Os parâmetros da adsorção influenciam na eficiência do processo, principalmente: pH, temperatura, tempo de reação, agitação, concentração do efluente, dosagem e granulometria (tamanho das partículas) do adsorvente. A faixa do pH da solução a ser adsorvida auxilia na compreensão perante a funcionalização da superfície do adsorvente, que pode comandar as interações durante a remoção do contaminante (Beker et al., 2010). Se o adsorvente possui íons negativos em sua superfície (OH^-), o material adsorverá melhor soluções ácidas e vice-versa. Além disto, a elevação da temperatura da reação pode favorecer adsorções químicas, enquanto baixas temperaturas são favoráveis para a adsorção física (Saleh, 2022b). O tempo total da adsorção é desejável que seja curto e está relacionado à saturação do adsorvente, ou seja, no momento em que se alcança o equilíbrio das interações entre a superfície do adsorvente e o adsorbato, atinge-se a estabilização da capacidade de adsorção (Dong et al., 2021; Fornstedt et al., 2023). Isto se associa a velocidade de agitação da adsorção. De modo geral espera-se que em baixa velocidade de agitação (50 RPM) ocorra a fraca interação do efluente com o adsorvente e essa ligação tende à ser maior em rotações elevadas (100 a 200 RPM) (Singh, A. et al., 2021; Geethakarthis & Phanikumar, 2011). Mas rotações acima de 200 RPM não são desejadas pois podem causar uma força centrífuga que retarda a adsorção (Gollakota et al., 2020). Também destaca-se a concentração do efluente que pode ser prejudicial quando alta, exigindo uma dosagem maior de adsorvente. Além disto, a granulometria do adsorvente deve ser baixa (pó fino), devido à relação entre área superficial e massa (Dlamini et al., 2020; Tahiri et al., 2003).

Na adsorção, os carvões ativados comerciais em forma de pó são excelentes para o tratamento de fenol em solução aquosa (Xie et al., 2020). Como alternativa estuda-se a eficiência dos biocarvões (Dong et al., 2021). Os biocarvões são oriundos de biomassa e

portanto são alternativas baratas para a obtenção de adsorventes (Alkaram et al., 2009). Além disso, estes tipos de adsorventes apresentam alto teor de carbono, aromaticidade elevada, estrutura porosa e superfície funcionalizada (Supanchaiyamat et al., 2019), o que culmina na possibilidade do aumento das interações entre adsorbato e adsorvente.

A adsorção costuma ser estudada em soluções sintéticas e/ou reais de diferentes concentrações de fenol (≤ 500 ppm) e seus adsorventes são capazes de atingir ótimos valores de eficiência de remoção (81 a 95%) (Dong et al., 2021; El-Naas et al., 2010; Singh, R. et al., 2021). Isto sugere que a concentração de fenol da água produzida (200 ppm) (Silva & Madureira, 2015) possa ser adsorvida com sucesso também.

Figura 1 - Biocarvão para adsorção de fenol



Fonte: Adaptado de Vercaemst et al. (2009).

A regeneração do adsorvente também é uma vantagem da adsorção. Esta etapa normalmente é efetivada por eluentes ou tratamentos térmicos (Berenguer et al., 2010) e raramente causa poluição secundária (Huang et al., 2022). A regeneração tem o objetivo de dessorver o contaminante do adsorvente, ou seja, o processo inverso da adsorção. Conseqüentemente o adsorvente torna-se apto para novos ciclos de adsorção (Márquez et al., 2022). Isto é importante nos tratamentos de larga escala, para cobrir a viabilidade do tratamento das águas residuais (Momina & Ahmad, 2023).

3.3 Síntese do biocarvão

3.3.1 Escolha da biomassa lignocelulósica

A biomassa é uma matéria-prima barata e é utilizada para a obtenção do biocarvão através de pirólise. Os resíduos das agroindustriais são considerados exemplos de biomassas (Han et al., 2022). Muitos municípios do Brasil ainda enfrentam a dificuldade de encontrar o destino correto para estes materiais. Os restos de madeira, por exemplo, são um dos principais itens descartados e estão em oitavo lugar no ranking nacional de geração de resíduos anuais (5.46 Mm³) (Lino et al., 2023; Nunes Lopes et al., 2023). Mais especificamente, no estado do Rio Grande do Sul relata-se que seja abundante a presença de resíduos madeireiros das espécies *Eucalyptus saligna*, *Pinus taeda*, *Apuleia leiocarpa* e *Tabebuia cassinoides*, por exemplo. Sendo que uma parcela considerável comumente possa ser destinada à doação ou queima (15%) (Bonfatti Júnior et al., 2023; Hillig et al., 2009). Algumas destas espécies, como a *Eucalyptus saligna*, se adaptam bem ao sul do Brasil, devido ao clima propício (temperatura amena), comparado aos outros estados (De Azevedo et al., 2023). Logo, sugere-se que uma ótima rota alternativa para o reaproveitamento destes materiais seja o direcionamento para o ramo da síntese de adsorventes visando o tratamento de efluentes aquosos.

As biomassas de madeira são classificadas como lignocelulósicas e são consideradas como precursoras viáveis na obtenção de biocarvões (Rangabhashiyam & Balasubramanian, 2019; Singh, R. et al., 2021). A serragem apresenta ótima estrutura (celulose 35-46%, hemicelulose 19-30% e lignina 20-30%), mas outras biomassas também chamam a atenção, como: palha de arroz (celulose 38%, hemicelulose 25% e lignina 12%) e casca de coco (celulose 21%-40%, hemicelulose 12%-27% e lignina 15%-47%) (Arsène et al., 2017; Van Hung et al., 2020). De modo geral, quando estes componentes são pirolisados, ocorre o processo de polimerização e aromatização do material (Yogalakshmi et al., 2022), o que resulta na obtenção de anéis aromáticos. Este processo depende da temperatura da pirólise: em 300 °C há a liberação de CO₂ e H₂O e a obtenção de anéis aromáticos é pequena. Em 600 °C é liberado do biocarvão CO₂, H₂O e CO e a aromaticidade aumenta. Em 800 °C libera-se CO, H₂, C₂ e CH₄ e os anéis aromáticos estão presentes em grande quantidade. A estrutura aromática formada é uma das principais responsáveis pela adsorção bem-sucedida de compostos orgânicos, como o fenol. O mecanismo de adsorção comumente está relacionado às interações não covalentes (Forças de

Van der Waals) entre os anéis benzênicos do adsorvente e adsorbato (interações π - π) (Dong et al., 2021).

3.3.2 Pirólise

A pirólise é um processo de tratamento térmico em condições inertes, usado comumente para degradar matéria orgânica em biocarvão, biogás e bio-óleo (Gumisiriza et al., 2017). Dentre os reatores disponíveis para a efetivação do processo normalmente opta-se pelo leito fixo ou leito fluidizado (Saravanathamizhan et al., 2023). O leito fluidizado proporciona melhor transferência de calor entre o sistema e o material a ser pirolisado, devido ao fluxo turbulento de gás neste processo (Jahangiri et al., 2023). Porém, este tipo de leito exige um equipamento mais robusto que o de leito fixo. Por isto, sugere-se que a pirólise por leito fixo seja vantajosa, quando se opta por um sistema mais simples e barato.

A pirólise da matéria orgânica comumente é realizada em temperaturas que variam de 300 a 1000 °C (Zhang, Y. et al., 2019). Este processo também é classificado conforme sua velocidade de reação: na pirólise lenta a taxa de aquecimento varia entre 5 a 100 °C.min⁻¹ em um tempo de residência entre minutos a dias (Al-Rumaihi et al., 2022). Este tipo de pirólise é preferível para o rendimento máximo do biocarvão (\approx 30%). Enquanto a pirólise rápida é caracterizada por apresentar um tempo de residência de segundos com taxa de aquecimento de 10 a 200 °C.s⁻¹ (Yogalakshmi et al., 2022). Todavia, a pirólise rápida rende menos biocarvão como produto (\approx 12 a 26%).

3.3.3 Ativação do adsorvente

A ativação do adsorvente é dependente das condições da pirólise e de tratamentos físicos ou químicos. As rotas de ativação proporcionam ao adsorvente a obtenção grupos funcionais, alteração da área superficial específica, distribuição do tamanho dos poros e a modificação da característica amórfica do material (Patra et al., 2021). Estas características influenciam na capacidade de adsorção do adsorvente.

A modificação química da biomassa pode servir como catálise *in situ* das reações do material durante a pirólise (Eibner et al., 2015; Yogalakshmi et al., 2022). Esta modificação é realizada ao imergi-la em uma solução química. Este processo é preferível em relação à rota física de modificação, pois é uma técnica mais simples. A rota química apenas exige que a

biomassa quimicamente modificada seja pirolisada. Na ativação física a biomassa é pirolisada e em seguida repete-se a etapa de pirólise, porém com CO₂ (Illingworth et al., 2022). Quando se deseja menores gastos para obtenção do adsorvente, considera-se que a ativação química seja preferível (Skodras et al., 2007).

Diferentes tipos de catalisadores já foram citados na literatura, com intuito de promover ativação de diversos biocarvões e avaliar suas eficiências na adsorção de fenol. Já foi relatada uma trabalhosa ativação de biocarvão de *Eucalyptus saligna*, onde, resumidamente, a impregnação do adsorvente foi realizada através de KOH e em seguida o material passou por pirólise lenta a 800 °C. Sugere-se que o KOH tenha catalisado a ativação do adsorvente, ou seja, a temperatura de ativação foi alcançada mais rápido. Isto culminou na obtenção de um material de altíssima área superficial (2000 a 3000 m².g⁻¹) (Singh, R. et al., 2021; Wang & Kaskel, 2012).

Um biocarvão de *Tectona grandis* ativado com ZnCl₂ a 500 °C teve resultados menos expressivos, sendo necessária alta dosagem de adsorvente (5 g.L⁻¹) para suprir a remoção de fenol. (Mohanty et al., 2005). Outro biocarvão, de casca de pomelo (*Citrus maxima*), passou por processo de pirólise lenta a 600 °C, contando como catalisador o FeCl₃, obtendo-se ótimos resultados (Dong et al., 2021). Uma biomassa de farinha de sangue de porco foi embebida em H₃PO₄ e foi pirolisada por cinco horas. Como resultado obteve-se um eficiente adsorvente para remoção de fenol (Zhang, T. et al., 2023). A impregnação de biomassa em solução contendo NiCl₂ também já foi utilizada visando a catálise da ativação (Wang, W. et al., 2021). O NiCl₂ é capaz de conduzir o calor com mais eficiência do que a biomassa (madeira, por exemplo) e, portanto, o adsorvente pode atingir a ativação mais rapidamente durante a pirólise. A presença de NiCl₂ também eleva a liberação de H₂ do biocarvão durante a síntese, sendo assim, o adsorvente muda sua superfície funcionalizada. Porém, até onde se sabe, não há relatos de biocarvões ativados com NiCl₂, visando a remoção de fenol (Akhil et al., 2021).

3.4 Caracterização do adsorvente

Para avaliar as propriedades morfológicas do adsorvente, equipamentos de caracterização são essenciais. Comumente utiliza-se: Difratorômetro de raios-X (DRX), Espectrofotômetro no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), Microscópio eletrônico de varredura acoplado com espectroscopia por energia dispersiva (MEV-EDS),

Brunauer-Emmett-Teller (BET), Barrett, Joyner e Halenda (BJH), entre outros (Pellenz et al., 2023).

O DRX fornece a estrutura e o grau de cristalinidade do material. Com esta análise é possível confirmar se o material está carregado de sais metálicos ou mensurar seu grau amórfico. (Missau et al., 2021). Já o FT-IR indica os grupos funcionais presentes no adsorvente. Com este equipamento é possível prever também a presença de compostos aromáticos no biocarvão (Leng et al., 2020). A análise semi-quantitativa MEV-EDS também é muito utilizada. Esta análise é responsável por indicar a composição elementar do adsorvente e também fornece a visualização morfológica real em escala milimétrica a nanométrica. Através das quantias de O e C obtidas por esta análise é possível estipular o grau de hidrofobicidade do biocarvão (Lawal et al., 2021). Quanto maior a quantia de oxigênio em relação ao carbono (O/C), menor a característica hidrofóbica do adsorvente (Zhao et al., 2019). Os grupos contendo oxigênio são hidrofílicos devido à sua tendência de formar ligações de hidrogênio com as moléculas polares de água (Ozkan et al, 2020). Alguns autores relatam que a aromaticidade esteja relacionada proporcionalmente à hidrofobicidade (Wang, C. et al., 2021). Por fim, as análises por métodos BET e BJH também são recomendadas. Com o BET é possível medir a área superficial do adsorvente ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) e com o BJH obtém-se as medidas dos poros do material (Stine, 2017).

3.4.1 Principais grupos funcionais dos biocarvões

A literatura caracteriza os biocarvões através da análise FT-IR e os identifica como materiais que possuem em sua superfície principalmente grupamentos contendo C-O, C=O e -OH (Zhang, P. et al., 2022). Estes grupamentos podem ser encontrados em diferentes bandas de absorção e, portanto, podem representar diferentes componentes. Os grupamentos contendo C-O, na banda em torno de 1100 cm^{-1} , são considerados ésteres de celulose e hemicelulose, enquanto na banda 1050 cm^{-1} são denominados de grupos alifáticos ou derivados de ácidos (Janu et al., 2021). Na banda 3650 cm^{-1} o grupamento contendo -OH é considerado pertencente aos grupos fenólicos e alcóolicos, enquanto na banda 3450 cm^{-1} se relaciona ao grupo hidroxila ligado a hidrogênio, ou seja, a água (Makarem et al., 2018). Os grupamentos contendo C=O podem caracterizar a presença de cetonas, ácidos carboxílicos, aldeídos, entre outros compostos, mas estes grupos tendem a desaparecer em elevadas temperaturas de pirólise do biocarvão (Yang, Y. et al., 2022), o que torna sua presença inconstante. Considera-se que estes principais grupamentos são correlacionados com a efetivação da adsorção de diversos

contaminantes inorgânicos e orgânicos (Dong et al., 2021), pois fornecem uma gama de possíveis interações com o adsorvente. Os biocarvões são compostos principalmente de grupos funcionais aromáticos e de carbonos heterocíclicos (Li, X. et al., 2013). Por tanto, são adsorventes com alto potencial para adsorção de fenol.

Além dos grupamentos contendo oxigênio, também se relata na literatura que alguns biocarvões possuem grupamentos contendo nitrogênio (N-funcional) (Leng et al., 2020). Normalmente a biomassa derivada de microalgas é um melhor precursor para grupos N-funcionais, mas a pirólise da madeira também pode gerar em menor quantidade estes grupamentos (Başer et al., 2021). Estes são formados por agentes externos de nitrogênio. São compostos onde anéis de cinco/seis membros estão ligados ao nitrogênio. Após a pirólise lenta, os grupos N-funcionais no biocarvão incluem principalmente N-piridínico, N-pirólico, N-quaternário e possivelmente N-óxido piridínico (Chen et al., 2018). Estes grupamentos também tem potencial de se ligarem com o fenol (Feng et al., 2021).

3.4.2 Cristalinidade

Através do DRX, os biocarvões não modificados são caracterizados como materiais amorfos (Missau et al., 2021). Mesmo que ativado fisicamente o adsorvente não apresenta sinal de cristais no seu espectro (Missau et al., 2022). Somente com a ativação/modificação química o biocarvão apresentará diferenças no seu grau amórfico (Pellenz et al., 2023). Cada pico gerado ou uma sequência de picos representam a identidade do material. Quanto maior a intensidade dos picos do material analisado, maior o seu grau de cristalinidade (Terohid et al., 2018).

3.4.3 Área superficial específica e porosidade

A elevada área superficial específica e um grande volume total da porosidade podem afetar a eficiência da adsorção. Estas características são influenciadas principalmente pela matéria-prima (biomassa) e pela temperatura da pirólise (Leng et al., 2021). Temperaturas moderadas a altas (400 a 900 °C) são preferíveis (Tomczyk et al., 2020), assim como a biomassa lignocelulósica. Durante a pirólise, materiais como a serragem se degradam na faixa de 220 a 900 °C, por isso seu teor de cinzas é menor do que nos biocarvões de resíduos animais (Sun et al., 2013), por exemplo, o que leva a crer que a liberação de matéria volátil da biomassa lignocelulósica seja maior.

Através das análises BET e BJH a literatura relata que a área superficial e o volume total de poros dos biocarvões estão comumente na faixa de 8 a 132 m².g⁻¹ e 0.016 a 0.083 cm³.g⁻¹, respectivamente (Leng et al., 2021). Para o aprimoramento destes valores, tanto a rota física como química de ativação, são ótimas (Colomba et al., 2022; Fan et al., 2023).

Para a adsorção de fenol destaca-se a importância do alargamento da estrutura porosa do adsorvente (Feng et al., 2021). Segundo a IUPAC, os poros nos adsorventes são classificados como microporosos (< 2 nm), mesoporosos (2 a 50 nm) e macroporosos (> 50 nm) (Ciesla & Schüth, 1999). O fenol é caracterizado por ser uma molécula de tamanho entre 0.6 e 0.75 nm (Belhachemi, 2021; Chaouati et al., 2013), por tanto, sugere-se empiricamente que os poros iguais ou acima do tamanho do fenol sejam ideais para a sua adsorção.

3.5 Análise da capacidade e eficiência de adsorção: Modelos cinéticos, isotérmicos e termodinâmicos

Os experimentos de adsorção exigem que o adsorvente esteja em contato com o adsorbato através de uma vidraria vedada, com controle de temperatura, agitação e tempo. Ao fim do experimento o adsorvente pode ser separado por filtração e o sobrenadante é então quantificado. A quantificação de fenol pode ser realizada por GC-MS ou UV-Vis. O UV-Vis é uma técnica menos sofisticada, mas também apresenta ótimos resultados e pode ser aplicada ao fornecer cor ao fenol através do método 4AAP (Fiamegos et al., 2002). Após a quantificação, a absorvância obtida é transformada em concentração (mg.L⁻¹) através da Lei de Lambert-Beer.

Ao saber as concentrações iniciais e finais da adsorção, avalia-se por cálculos a variação da capacidade de adsorção (mg.g⁻¹) (Eq. 1) e a eficiência de remoção (%) (Eq. 2).

$$Q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{m} \quad (1)$$

$$\%R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} (100\%) \quad (2)$$

onde, %R é a porcentagem de adsorção, C₀ (mg .L⁻¹) é a concentração inicial do adsorbato, C_t (mg.L⁻¹) é a concentração do adsorbato no tempo t, Q_t (mg.g⁻¹) é a capacidade de adsorção do adsorvente no tempo t, V (L) é o volume da solução e m (g) é a massa de adsorvente.

Estas equações também são comumente aplicadas em experimentos que envolvam a alteração dos parâmetros da adsorção. Pode-se medir Q e/ou R ao alterar: o pH inicial da solução adsorbato, a dosagem do adsorvente, a cinética de equilíbrio, a isoterma, a força iônica e o ciclo de dessorção (Dong et al., 2021).

3.5.1 pH inicial

O pH inicial da solução é alterado pela adição de íons H^+ (solução ácida) ou OH^- (solução básica) que podem competir com o adsorbato pela interação com o adsorvente e então alterar os resultados da adsorção. Os íons adicionados à solução adsorbato ainda podem reagir com o mesmo e alterar sua estrutura química, ou seja, compostos fenólicos podem ganhar ou perder elétrons (Dong et al., 2021; Singh, R. et al., 2021). Através do pH_{PZC} , ou seja o pH em que a carga do adsorvente é zero (Mojoudi et al., 2019), é possível classificar a superfície do material como desprotonada ($pH_{PZC} < pH$) ou protonada ($pH_{PZC} > pH$) (Missau et al., 2021).

3.5.2 Força iônica de NaCl

A força iônica é calculada para observar o comportamento da capacidade de adsorção na presença de sais (NaCl, comumente) misturados à solução contendo o adsorbato. É relatado que os íons possam influenciar negativamente a capacidade de adsorção de fenol (Mohammed et al., 2018). Este experimento é ótimo para avaliar o quão intensa é a força iônica no processo de adsorção. Além disto, é possível prever o comportamento da adsorção em condições semelhantes as das águas produzidas com alto teor de salinidade.

3.5.3 Dosagem do adsorvente

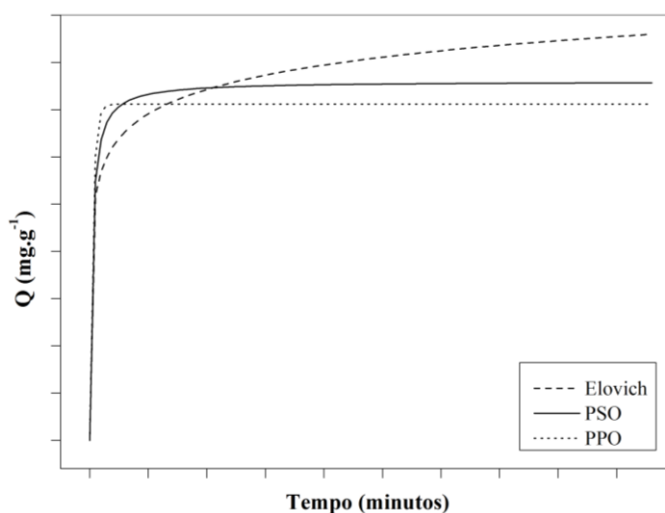
A dosagem do adsorvente é calculada para estimar o ponto ótimo entre a capacidade de adsorção e remoção. A dosagem ótima é calculada pelo ponto gráfico de ruptura (Q vs R) (Li, Y. et al., 2019). O intuito deste experimento é obter uma dosagem em que a capacidade de adsorção esteja equilibrada com a eficiência de remoção.

3.5.4 Cinética

A cinética de equilíbrio é o experimento em que a capacidade de adsorção é avaliada ao longo do tempo. Este experimento auxilia na compreensão do tempo necessário para que o adsorvente alcance o equilíbrio (Revellame et al., 2020).

Modelos cinéticos podem ser comparados com os resultados experimentais através de interações via *software* OriginPro (Figura 2). Estes resultados fornecem sugestões do mecanismo presente na adsorção.

Figura 2 – Exemplo de modelos cinéticos de PPO, PSO e Elovich



Fonte: Adaptado de Zhang & Leiviskä (2020).

Se as forças de Van der Waals predominam na adsorção, possivelmente a cinética seja rápida e caracterizada como PPO (Pseudo-Primeira Ordem) (Agbovi & Wilson, 2021). Se o modelo de PSO (Pseudo-Segunda Ordem) é o de melhor ajuste, considera-se que a cinética seja mais lenta e justificada pela interação entre os sítios ativos e o adsorbato (Sahoo & Prelot, 2020). Mas se o modelo de Elovich é o ideal, reforça-se que hajam interações com os sítios ativos e considera-se que o adsorvente tenha uma superfície heterogênea, portanto, as interações entre adsorbato e adsorvente demoram mais para entrarem no equilíbrio e por isto a curva cinética continua subindo exponencialmente (Aharoni & Tompkins, 1970).

As equações matemáticas para os modelos de PPO (Eq. 3), PSO (Eq. 4) e Elovich (Eq. 5) são:

$$Q_t = Q_e(1 - e^{(-k_1 t)}) \quad (3)$$

$$Q_t = \frac{Q_e^2 K_2 t}{(1 + Q_e K_2 t)} \quad (4)$$

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta t + 1) \quad (5)$$

onde, Q_t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) é a capacidade de adsorção no tempo t , Q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) é a capacidade de adsorção no equilíbrio, t é o tempo de adsorção (min), k_1 (min^{-1}) e k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) são constantes de taxa de adsorção para modelos de Pseudo-Primeira Ordem e Pseudo-Segunda Ordem, respectivamente, α é a taxa de adsorção inicial de Elovich ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) e β é a constante de dessorção de Elovich ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$).

3.5.5 Isoterma

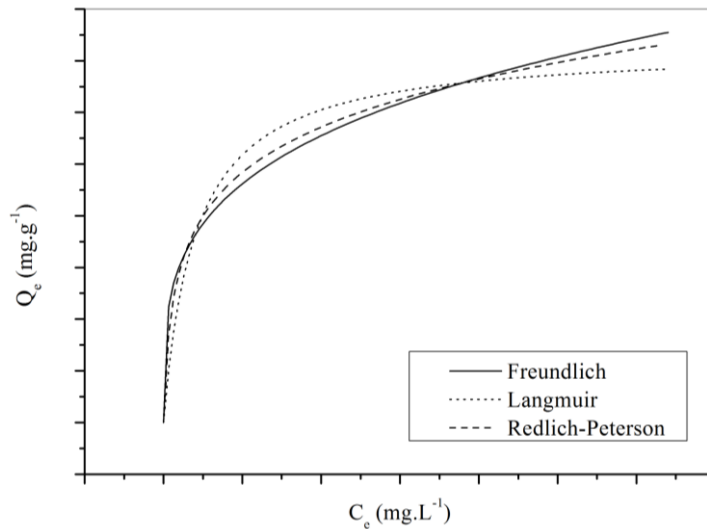
Os experimentos de isoterma avaliam o a capacidade de adsorção no equilíbrio em diferentes concentrações iniciais de adsorbato e em diferentes temperaturas de reação. Através deste experimento é possível estimar a capacidade de adsorção máxima do adsorvente e compará-lo com outros da literatura (Saleh, 2022b). Os resultados experimentais das isotermas também são avaliados através de modelos matemáticos (Q vs C_e) (Figura 3). Muitos modelos são encontrados na literatura para estimar a característica da camada superficial do adsorvente. Alguns destes são: Freundlich (modelo empírico), Langmuir (modelo teórico) e Redlich-Peterson (modelo empírico).

Se o resultado experimental tem comportamento ajustado à Freundlich, normalmente a curva Q vs C_e é crescente e contínua, o que sugere que o mecanismo de adsorção esteja ocorrendo em multicamadas (Wang & Guo, 2020). Também se define que a adsorção seja heterogênea. Porém, se a curva isoterma ajusta-se à Langmuir, ou seja, se é menos acentuada que a curva de Freundlich, indica-se que o adsorvente possua predominantemente monocamadas em sua superfície e que a adsorção seja homogênea (Dong et al., 2021). Este modelo também assume a reversibilidade da adsorção-dessorção (Langmuir, 1918). Por fim,

através do modelo de Redlich-Peterson observa-se que a curva da isoterma pode assemelhar-se a ambas as curvas de Freundlich e Langmuir (Kazak et al., 2015; Tor et al., 2009).

Com o modelo de RP a adsorção pode ser representada tanto por monocamadas, como por múltiplas-camadas. Isto sugere que o modelo se adapte tanto para adsorções heterogêneas quanto para homogêneas (Mozaffari Majd et al., 2022). O modelo de RP apresenta três parâmetros em sua equação, com o que faz que se adapte bem em diferentes mecanismos.

Figura 3 – Exemplos de curvas dos modelos isotérmicos de Freundlich, Langmuir e Redlich-Peterson



Fonte: Adaptado de Tor et al. (2009)

Para interação via software as equações de Freundlich (Eq. 6), Langmuir (Eq. 7) e Redlich-Peterson (Eq. 8) são:

$$Q_e = k_F C_e^n \quad (6)$$

$$Q_e = \frac{Q_{m,L} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (7)$$

$$Q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + \alpha_{RP} C_e^{\beta_{RP}}} \quad (8)$$

onde, Q_e (mg.g^{-1}) é a capacidade de adsorção no equilíbrio, C_e (mg.L^{-1}) é a concentração de equilíbrio, $Q_{\text{máx}}$ (mg.g^{-1}) é a capacidade máxima de adsorção, K_L (L.mg^{-1}) é a constante de Langmuir, K_F ($(\text{mg.g}^{-1}).((\text{mg.L}^{-1})^n)^{-1}$) e n são as constantes de Freundlich, K_{RP} (L.kg^{-1}) é a constante de RP, α_{RP} (L.mg^{-1}) é a constante de equilíbrio de RP e β_{RP} é o expoente do modelo de RP.

Quando parâmetro β_{RP} se aproxima de 0, a curva está perto de Freundlich e se está próximo de 1, a curva tende ao modelo de Langmuir. (Mozaffari Majd et al., 2022)

3.5.6 Termodinâmica

Os cálculos termodinâmicos são realizados através dos dados obtidos pelas isotermas. Calcula-se a constante de equilíbrio adimensional (K_e^0) para Redlich-Peterson através da equação 9 (Lima, E. et al., 2019). Para Langmuir, utiliza-se apenas o valor de K_L entre os parênteses. Então constrói-se um gráfico de $\ln(K_e^0)$ vs $1/T$ (K^{-1}).

$$K_e^0 = \frac{10^3 (\beta_{\text{RP}} \sqrt{\alpha_{\text{RP}}}) (\text{MM}) C_{\text{adsorbato}}^0}{\gamma} \quad (9)$$

onde, K_e^0 é a constante de equilíbrio de adsorção (adimensional), 10^3 é a correção de unidades (mg.g^{-1}), α_{RP} (L.mg^{-1}) é a constante de equilíbrio de RP, β_{RP} é o expoente do modelo de RP, MM é a massa molecular do adsorbato (g.mol^{-1}), $C_{\text{adsorbato}}$ é a concentração padrão, geralmente mantida em 1 mol.L^{-1} e γ é o coeficiente de atividade do adsorbato, que é adimensional e geralmente considerado como um valor unitário para soluções diluídas.

Assim, a partir do intercepto (b) e inclinação da reta (m) obtidas pela equação linear do gráfico ($y=mx+b$), é possível calcular ΔH^0 e ΔS^0 pela equação de Van't Hoff. A união das equações das leis da termodinâmica (Eq. 10 e 11) formam a equação de Van't Hoff (Eq. 12) (Tran et al., 2021). Esta equação se correlaciona com a equação linear obtida: o logaritmo natural da constante de equilíbrio adimensional é y, a razão da entalpia negativa pela constante universal dos gases é igual à inclinação da reta, a razão de um (1) dividido pela temperatura é x e a razão da entropia pela constante dos gases é o intercepto.

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K_e^0) \quad (10)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (11)$$

$$\ln(K_e^0) = \frac{-\Delta H^0}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (12)$$

onde, R é a constante universal dos gases ($8.314 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) e T (K) é a temperatura.

Com estes dados é possível interpretar o comportamento da termodinâmica na adsorção. Quando se sugere que a adsorção apresente uma reação exotérmica ($\Delta H^0 < 0$) (Singh, R. et al., 2021), considera-se que a temperatura seja inversamente proporcional à capacidade de adsorção e se o inverso é verdadeiro, considera-se uma adsorção endotérmica ($\Delta H^0 > 0$). Quando os valores da energia livre de Gibbs são negativos ($\Delta G^0 < 0$), considera-se uma adsorção de característica espontânea, no devido momento analisado (Lima, E. et al., 2019) e se este valor é positivo ($\Delta G^0 > 0$), sugere-se uma reação não espontânea. Por fim, se os dados indicarem uma entropia maior que zero, o momento da adsorção é caracterizado pela aleatoriedade ($\Delta S^0 > 0$) e se o contrário é verdadeiro, trata-se de um mecanismo que diminui o seu grau aleatório (ordenado) ($\Delta S^0 < 0$).

A literatura ainda relata que a partir dos valores de entalpia é possível analisar se a adsorção é controlada pela fisissorção ($\Delta H^0 \leq 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$) ou pela quimissorção ($\Delta H^0 = 80$ a 240 kJ.mol^{-1}) (Saleh, 2022b; Tran et al., 2021).

3.5.7 Dessorção

Por fim, os experimentos de dessorção são realizados para regenerar a superfície do adsorvente e então reutilizá-lo. Comumente observa-se por quantos ciclos de regeneração o adsorvente é capaz de manter uma boa eficiência de remoção. A literatura relata que adsorventes com mecanismo físico de adsorção, possam ser facilmente regenerados com eluentes, como NaOH ou etanol, enquanto os adsorventes que passam por adsorções químicas, devam ser dificilmente regenerados por eluentes (Tamon et al., 1996). Quando a dessorção é inviável através de soluções químicas, opta-se pela regeneração térmica em meio inerte (Berenguer et al., 2010).

A eficiência da regeneração (%ER) (El-Naas et al., 2010) é medida para avaliar se o processo de regeneração teve sucesso ou não. A equação para este cálculo é descrita a seguir (Eq. 13).

$$\%ER = \frac{Q_r}{Q_v} 100\% \quad (13)$$

onde, Q_r (mg.g^{-1}) é a capacidade de adsorção após regeneração e Q_v (mg.g^{-1}) é a capacidade de adsorção do adsorvente virgem.

3.6 Análises estatísticas (R^2 , R^2_{adj} e %MRE)

As análises estatísticas ajudam a compreender o ajuste dos modelos cinéticos, isotérmicos e termodinâmicos. Estes dados podem ser obtidos com o auxílio de *softwares*. O R^2 (coeficiente de determinação) é um número entre 0 e 1 e prediz o quão bem os dados experimentais se adaptam aos dados dos modelos propostos. Quando o valor é 0 o ajuste é ruim, entre 0 e 1 é regular e quando o valor é 1, o ajuste é ideal (Dodge, 2008). Este coeficiente é utilizado para avaliar qual o percentual de variação da resposta de um modelo. Tal valor está correlacionado com as variações das variáveis independentes.

O R^2_{adj} é considerado melhor que o R^2 , pois leva em consideração variáveis independentes presentes na equação analisada. O R^2 negligencia quaisquer variáveis independentes e seu valor permanece igual, ou seja, trata-se de um erro (Miles, 2005).

Por fim, a análise %MRE avalia o erro relativo médio do valor experimental em comparação com o teórico (Brio, 1981; Peres et al., 2018). A subtração do valor calculado com o valor experimental, pela razão com o valor experimental, resulta no erro relativo. Quando a média da soma de erros relativos de vários pontos é realizada, obtém-se o erro relativo médio, conforme a equação 14. Quanto menor o %MRE, maior a precisão entre os dados reais e experimentais (Revellame et al., 2020).

$$\%MRE = \frac{100\%}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{q_{i,\text{modelo}} - q_{i,\text{exp.}}}{q_{i,\text{exp.}}} \right| \quad (14)$$

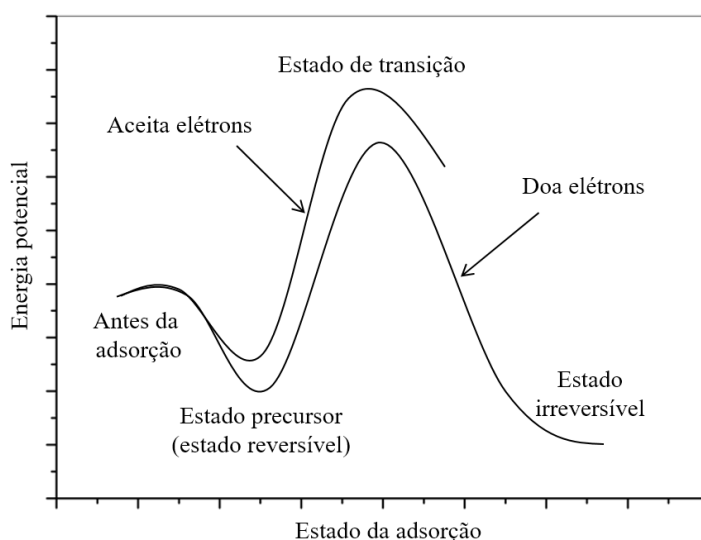
onde, n é o número de pontos calculados, $q_{i,\text{modelo}}$ é a capacidade de adsorção obtida pelo modelo teórico e $q_{i,\text{exp}}$ é a capacidade de adsorção experimental.

3.7 Modelo de adsorção de fenol em dois estágios

A adsorção física e a adsorção química não são isoladas e muitas vezes ocorrem juntas (Hu & Xu, 2020). A aplicação de carvões ativados na remoção de compostos doadores-aceitadores de elétrons, como o fenol, pode ser explicada pelo modelo de adsorção em dois estágios (Tamon et al., 1996). Conforme a Figura 4, à medida que o adsorbato se aproxima da superfície do adsorvente, a sua energia potencial cai (interações físicas) e atinge-se o estado precursor da quimissorção, isto é, o estado reversível. Sugere-se que este estado precursor esteja relacionado às ligações químicas efetuadas pelos grupos funcionais contendo C-O e C=O, ou seja, estes contribuem para o complexo doador-aceitador de elétrons (Dong et al., 2021).

Sabe-se que o fornecimento de calor durante a reação contribui para a adsorção química (Saleh, 2022a). Somado a isto, sugere-se que exista uma alta barreira energética potencial separando o estado precursor e o estado irreversível e esta barreira energética pode ser facilmente ultrapassada por adsorções exotérmicas, que exigem menos energia para ocorrer, ao contrário do caso das adsorções endotérmicas, segundo o postulado de Hammond (Hammond, 1955).

Figura 4 - Adsorção em dois estágios



Fonte: Adaptado de Tamon et al. (1996).

A literatura ainda afirma que na adsorção exotérmica o estado de transição é similar ao reagente (em termos de energia) e na reação endotérmica este estado é similar ao produto (Bochet & Harvey, 2021). Em outras palavras, o estado de transição (precursor para irreversível) é precocemente atingido por reações exotérmicas, o contrário é verdadeiro para o processo endotérmico. Empiricamente, espera-se que neste ponto o adsorbato e o adsorvente realizem modificações na sua estrutura. Ou seja, a reação química é efetivada. Após esta etapa a reversibilidade do adsorvente somente será possível com a adição de um reagente aceitador de elétrons ou pelo fornecimento de alta energia para a quebra das ligações.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados e discussões deste estudo estão apresentados na forma de artigo científico. O artigo a seguir foi submetido à avaliação no jornal *Water, Air & Soil Pollution* (Fator de impacto: 2.984 – 2022. Jornal Q2).

Artigo - Adsorption of phenol using *Eucalyptus saligna* biochar activated with NiCl₂

Mateus S. Mesquita^{*1}, Eduardo H. Tanabe^{1,2}, Daniel A. Bertuol^{1,3}

¹Environmental Processes Laboratory (LAPAM), Chemical Engineering Department (DEQ), Federal University of Santa Maria (UFSM), Roraima Avenue 1000, Santa Maria, RS, 97105-900, Brazil

* Corresponding author. ORCID identifier is [0009-0001-5981-1065](https://orcid.org/0009-0001-5981-1065). E-mail address:

smemateus@gmail.com (M. S. Mesquita).

² ORCID identifier is [0000-0002-3360-894X](https://orcid.org/0000-0002-3360-894X).

³ ORCID identifier is [0000-0002-4646-7816](https://orcid.org/0000-0002-4646-7816).

Abstract: The treatment of produced water (formation water) still represents one of the greatest challenges in the petroleum industry. Among the various pollutants found in produced water, phenol is of particular concern, due to its high toxicity. The aim of this work was to synthesize a *Eucalyptus saligna* sawdust biochar activated with NiCl₂, followed by evaluation of its capacity for the adsorption of phenol. The results confirmed that the chemically

activated adsorbent showed higher phenol removal efficiency compared to a non-activated one, possibly due to the widening of pores and the acquisition of new and/or intensified functional groups. The adsorbents were characterized using scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffractometry (XRD), Brunauer-Emmett-Teller (BET) and Barrett, Joyner and Halenda (BJH). Excellent adsorption capacity of the activated biochar was achieved at different pH of the phenolic solution, with the ideal dosage being 1 g.L⁻¹. The adsorption kinetics could be fitted using the Elovich model, indicating that the adsorbent surface was heterogeneous and involved chemisorption. The adsorption isotherms indicated that multiple layers of the adsorbent were involved in phenol removal, in agreement with the Redlich-Peterson model with β_{RP} trending toward 0. The maximum adsorption capacity of the NiCl₂-activated biochar was 76.65 mg.g⁻¹. Thermodynamic evaluation indicated that the adsorption was exothermic and physical, suggesting a two-stage adsorption. Additionally, study of the effect of ionic strength conducted with NaCl, showed no substantial changes for phenol adsorption. Finally, thermal treatment in an inert atmosphere (pyrolysis) enabled effective desorption, with regeneration efficiency maintained at around 70% after three cycles.

Keywords: Wastewater treatment, Phenol, Adsorption, Nickel, Biochar.

4.1 Introduction

Phenolic compounds are frequently found in produced water (PW), an effluent from the exploration and development of oil and gas reservoirs (Carvalho et al., 2016). In Brazil, this waste has been the subject of several recent studies (Gabardo et al., 2011; Lima, R. et al., 2008; Silva & Madureira, 2015). Typically, PW has high salinity, with the presence of significant levels of total dissolved solids (TDS), oils and greases (O&G), aromatic hydrocarbons such as benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes (BTEX), organic acids, and phenolic compounds, among others (Al-Ghouti et al., 2019). This effluent can be reused by injection into oil exploration wells (Younis et al., 2020). However, when it is discharged into surface waters, the presence of polluting phenolic compounds is a major concern (El-Naas et al., 2010). Therefore, any PW released into the environment must contain only low concentrations of phenolic compounds, with an established limit of 0.5 mg.L⁻¹ (Chagas et al., 2015).

Phenolic compounds consist of hydroxyl groups linked to benzene rings, so they are classified as aromatic. They include phenol and chlorophenols, which are highly toxic to fish and shellfish (Guerra, 2001; Yi & Kun-Lin, 2021). Excessive phenol is also a human health hazard, due to its elevated neurotoxicity (Dong et al., 2021).

The technologies employed for the treatment of phenol present in wastewater depend on the concentration of this pollutant. At high concentrations ($\geq 500 \text{ mg.L}^{-1}$), it is possible to use solvent extraction, while biological and physicochemical treatments, such as adsorption, may be used at lower concentrations ($\leq 500 \text{ mg.L}^{-1}$) (Beker et al., 2010). Previous studies have investigated the removal of phenol present at concentrations of 500 mg.L^{-1} (Singh, R. et al., 2021), 300 mg.L^{-1} (El-Naas et al., 2010), 200 mg.L^{-1} (Dong et al., 2021), 140 mg.L^{-1} (Lawal et al., 2021), and 100 mg.L^{-1} (Mohammed et al., 2018), demonstrating the effectiveness of adsorption methods for the removal of phenol.

Adsorption is widely used for the treatment of organic effluents, with the advantages of being both inexpensive and reversible (Alkaram et al., 2009). Carbonaceous adsorbents that are porous, such as biochars, are highly suitable for the removal of phenol from aqueous media, due to their capacity to adsorb molecules on their surface (Mohammed et al., 2018). Biochars are obtained from the pyrolysis of biomass (Missau et al., 2021). These can be of agricultural or forestry origins, so they can be considered low-cost materials (Dong et al., 2021). For instance, sawdust is a lignocellulosic biomass, ideal for obtaining biochars through slow pyrolysis in a fixed-bed reactor (Manyà et al., 2018; Rangabhashiyam & Balasubramanian, 2019). Lignocellulosic material is widely recommended as a precursor for adsorbents because, at high pyrolysis temperatures (300 to $800 \text{ }^\circ\text{C}$), these materials undergo polymerization and aromatization reactions (Yogalakshmi et al., 2022), resulting in an adsorbent ideal for adsorption via π - π interactions with organic compounds. Lignocellulosic material is abundantly discarded by the wood industry in the state of Rio Grande do Sul, Brazil (De Azevedo et al., 2023; Hillig et al., 2008). It is observed that the *Eucalyptus saligna* wood species adapts well to these regions due to the milder climate. This type of wood is widely used in cellulose production, but its residue has an uncertain destiny. Therefore, it is suggested that these materials can serve as an alternative route for the sustainable reuse of waste (Sato et al., 2020).

The pyrolysis of lignocellulosic material provides pure biochar with a common presence of functional groups such as O-functionalities primarily and also N-functionalities (Yang et al., 2022). Despite being efficient, these groups may be insufficient, resulting in limited adsorption capacities (Demiral et al., 2021; Patra et al., 2021). Therefore, before transforming biomass into

biochar, it is immersed in different chemical solutions such as MgCl_2 , ZnSO_4 , ZnCl_2 , and $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, aiming for an adsorbent with a better functionalized chemical structure (Collard et al., 2012; Dos Reis et al., 2022; Eibner et al., 2015; Patra et al., 2021). It is also suggested that the presence of metal ions in biomass may catalyze the formation of aromatic compounds during pyrolysis due to increased heat transfer and subsequent elevation of CO_2 release (Eibner et al., 2015; Yogalakshmi et al., 2022). Studies have already proven that the adsorption of phenol can be intensified when using biochar activated with a metal chloride instead of an adsorbent without chemical activation (Dong et al., 2021). Activation using metallic compounds can be advantageous, relative to physical activation (such as using CO_2), since the synthesis can be performed at lower temperature and fewer steps are needed to obtain the adsorbent (Skodras et al., 2007). It is also known that nickel compounds are underexplored in the activation of biochars for phenol adsorption and that these could be new effective alternatives for adsorbent activation (Akhil et al., 2021; Wang, W. et al., 2021). It is reported that lignin impregnated with nickel salts enhances the biochar yield in pyrolysis by increasing the release of H_2 and promoting the rearrangement of aromatic rings (Collard et al., 2012).

Therefore, the main objectives of the present work were to obtain a biochar activated with nickel chloride and assess its use in the adsorption of phenol present in aqueous medium. The biochar was obtained using conventional pyrolysis of lignin-rich *Eucalyptus saligna* sawdust impregnated with a solution of nickel (II) chloride hexahydrate.

Phenol adsorption assays were guided by the characteristics observed for produced water in the Brazilian petroleum industry. Adsorption was performed under different experimental conditions, considering the effects of parameters including pH, adsorbent dosage, and ionic strength. Determinations were made of process kinetics, equilibrium isotherms, and thermodynamics, as well as the ability to recycle the adsorbent.

4.2 Materials and methods

4.2.1 Chemical reagents and biomass

A sample of *Eucalyptus saligna* sawdust was collected from a timber industry in Rio Grande do Sul state, Brazil. The analytical grade chemical reagents used in the experiments were nickel(II) chloride hexahydrate ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Neon), phenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, Neon), potassium ferricyanide ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, Neon), phenyl-1-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolone (4-

aminoantipyrine, marca ACS Reagents), ammonium chloride (NH_4Cl , Vetec), ammonium hydroxide (NH_4OH , 28-30%, Dinâmica), hydrochloric acid (HCl , 37%, Química Moderna), sodium hydroxide (NaOH , Synth), sodium chloride (NaCl , Dinâmica), and ethyl alcohol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, 99.5%, Neon).

4.2.2 Characterization

The biochars were characterized by the following techniques: X-ray diffractometry (XRD), using a Rigaku Miniflex 300 instrument operating at 30 kV and 10 mA, with $\text{Cu K}\alpha$ radiation (1.5418 \AA) and scanning in the 2θ range $5\text{-}100^\circ$; Fourier transform infrared spectrometry (FT-IR), using a Shimadzu Prestige 21 instrument operating in the range $400\text{-}4400 \text{ cm}^{-1}$; scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS-SEM), using a TESCAN VEGA-3 SBU system operating at an acceleration voltage of 5 kV, with the samples treated by coating with gold; and nitrogen adsorption isotherms acquired at 74.3 K using a Micromeritics ASAP 2020 system, according to the BET (Brunauer, Emmett, and Teller) and BJH (Barrett, Joyner, and Halenda) procedures. The pH and the adsorbate concentration were measured using a pH meter (pHB 500, IONLAB) and a UV-Vis spectrophotometer (UVmini-1240, Shimadzu), respectively.

4.2.3 Preparation of the biochars

The *Eucalyptus saligna* sawdust was washed with osmosis water, followed by drying at $105 \text{ }^\circ\text{C}$ until constant weight. The sample was then ground and sieved to a size range of $0.05\text{-}0.3 \text{ mm}$. For activation, the biomass was added to purified water, at a volumetric ratio of 1:1 (v:v), followed by mixing with $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, at a mass ratio equivalent to 1:20 (NiCl_2 :biomass, m:m) (Wang et al., 2021). The mixture was agitated for 2 h and was then dried for 24 h at $105 \text{ }^\circ\text{C}$ (Dos Reis et al., 2022). After completion of this procedure, the biomass was pyrolyzed at $600 \text{ }^\circ\text{C}$ for 90 min, using a heating rate of $20 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, in a vertical fixed bed pyrolysis reactor, similar to the one described elsewhere (Dong et al., 2021; Missau et al., 2021). The resulting NiCl_2 -activated biochar was stored in a desiccator. A sample of biochar without nickel activation was obtained using a similar pyrolysis procedure.

4.2.4 Adsorption experiments

The aliquots for the adsorption experiments were obtained by diluting a stock solution of phenol at 1g.L^{-1} . The aliquots were placed in Erlenmeyer flasks, mixed with the adsorbent, and transferred to a temperature-controlled shaker-incubator (SL 222, Solab) and kept for a certain time under constant shaking at 150 rpm. The resulting suspensions and adsorbents were separated using filter paper. The spent adsorbent was discarded in the hazardous waste bin. The final aliquot was then allocated for analysis by UV-Vis spectrophotometry. Comparison was made of the phenol adsorption efficiencies obtained using the pristine and chemical activated biochars, under the same experimental adsorption conditions. The best adsorbent was then selected for use in the subsequent adsorption experiments.

The 1st step of the adsorption experiment was to evaluate the effect of the initial solution pH, adjusting it with solutions of 0.1 M and 1M of NaOH or HCl. The adsorption capacity (Q , in mg.g^{-1}) and the removal efficiency (R , in %) were determined in the pH range from 2 to 9. The temperature, adsorbent dosage, and time conditions were 303.15 K, 2 g.L^{-1} , and 30 min, respectively (Dong et al., 2021).

In the 2nd step, performed using the best pH found previously, the adsorption efficiencies were determined for adsorbent dosages in the range from 0.5 to 4 g.L^{-1} . In the 3rd step, the adsorption kinetics was investigated using the activated adsorbent in contact with the phenolic solution for times ranging from 0 to 960 min. After determining the equilibrium time of the reaction, the 4th step consisted of isotherm experiments, varying the initial phenolic solution concentration (C_0) between 0 and 200 ppm, at temperatures of 303.15, 313.15, 323.15, and 333.15 K.

In the 5th step, evaluation was made of the effect of the phenol solution ionic strength, using an initial phenol concentration of 200 mg.L^{-1} and solubilization of NaCl at different concentrations (0-1000 mM).

Table 1 - General adsorption parameters

Experiment	Value	Unity
Initial pH	2, 4, 6, 7 e 9	
Adsorbent dosage	0.5, 1, 2, 3 e 4	g.L^{-1}
Kinetics assays	0, 3, 5, 10, 20, 30, 60, 120, 240, 480 e 960	minutes
Isotherm assays	0, 20, 40, 60, 80, 100, 150 e 200 303.15, 313.15, 323.15 e 333.15	ppm K
Ionic strenght assays	0, 0.5, 5, 100 e 1000	mM

Finally, in the 6th stage, during regeneration, the adsorbent was saturated with phenol under optimal adsorption conditions and then regenerated in different ways: (I) Using chemical eluents (El-Naas et al., 2010). The saturated adsorbent was in contact with 30 mL of 1M NaOH. Simultaneously, another portion of spent adsorbent was added to 99.5% ethanol (under the same conditions as the previous test). Both experiments were agitated for 2 hours, and the regenerated adsorbents were then filtered and washed with osmosis water to remove excess impurities. The resulting solutions were disposed of in a hazardous waste bin. Finally, the adsorbents were dried in an oven until a constant weight was achieved. (II) Through thermal regeneration in an inert atmosphere. The saturated adsorbent was dried and pyrolyzed at 450 °C for 60 minutes, with an initial heating rate of 10 °C.min⁻¹ (Berenguer et al., 2010). After this process, the material was directly used in adsorption tests. Therefore, the efficiency of regenerations was estimated after three adsorption cycles. Table 1 provides a brief summary of the conditions of the adsorption experiments.

4.2.5 Data analysis

Determination of the phenol concentration employed the 4-aminoantipyrine (4AAP) method (D19 Committee, 2012; Emerson, 1943; Fiamegos et al., 2002). In this method, phenolic compounds react with 4AAP (4-amino-1,5-dimethyl-2-phenyl-1,2-dihydro-3H-pyrazol-3-one) in alkaline solution, with final addition of K₃Fe(CN)₆ resulting in formation of 1,5-dimethyl-4-[(4-oxocyclohexa-2,5-dien-1-ylidene)amino]-2-phenyl-1,2-dihydro-3H-pyrazol-3-one. The intensity of the color produced is proportional to the concentration of phenolic compounds. The absorbance can be measured using a UV-Vis spectrophotometer at a wavelength of 510 nm, with calibration according to the Lambert-Beer Law.

The removal percentage and adsorption capacity were calculated using Eqs. 15 and 16, respectively.

$$\%R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} (100\%) \quad (15)$$

$$Q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{m} \quad (16)$$

where, %R is the adsorption percentage, C_0 (mg.L^{-1}) is the initial concentration, C_e (mg.L^{-1}) is the concentration at equilibrium, Q_e (mg.g^{-1}) is the adsorption capacity at equilibrium, V (L) is the solution volume, and m (g) is the adsorbent mass.

The optimal adsorbent dosage was established from the intercept of the plot of Q (mg.g^{-1}) vs. R (%) vs. dosage (g.L^{-1}) (Li et al., 2019; Singh, R. et al., 2021). The nonlinear kinetic curves were fitted using the pseudo-first order (PFO), pseudo-second order (PSO), and Elovich models, described by Eqs. 17, 18, and 19, respectively (Revellame et al., 2020; Tan & Hameed, 2017).

$$Q_t = Q_e(1 - e^{(-k_1 t)}) \quad (17)$$

$$Q_t = \frac{Q_e^2 K_2 t}{(1 + Q_e K_2 t)} \quad (18)$$

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta t + 1) \quad (19)$$

where, Q_t (mg.g^{-1}) is the adsorption capacity at time t , Q_e (mg.g^{-1}) is the adsorption capacity at equilibrium, t is the adsorption time (min), k_1 (min^{-1}) and k_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) are adsorption rate constants for the pseudo-first order and pseudo-second order models, respectively, α is the Elovich initial adsorption rate ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$), and β is the Elovich desorption constant (g.mg^{-1}).

The adsorption behavior shown by the isotherms was interpreted using the Langmuir (Eq. 20), Freundlich (Eq. 21), and Redlich-Peterson (RP) (Eq. 22) models (Majd et al., 2022).

$$Q_e = \frac{Q_{m,L} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (20)$$

$$Q_e = k_F C_e^n \quad (21)$$

$$Q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + \alpha_{RP} C_e^{\beta_{RP}}} \quad (22)$$

where, Q_e (mg.g^{-1}) is the adsorption capacity at equilibrium, C_e (mg.L^{-1}) is the equilibrium concentration, Q_{max} (mg.g^{-1}) is the maximum adsorption capacity, K_L (L.mg^{-1}) is the Langmuir constant, K_F ($(\text{mg.g}^{-1}).((\text{mg.L}^{-1})^n)^{-1}$) and n are the Freundlich constants, K_{RP} (L.kg^{-1}) is the RP constant, α_{RP} (L.mg^{-1}) is the RP equilibrium constant, and β_{RP} is the exponent of the RP model.

Thermodynamic calculations were performed based on the isotherm data, using the Van't Hoff equation (Eq. 23) and the 3rd principle of thermodynamics (Eq. 24), with the union of these equations (Eq. 25) enabling the construction of a graph of $\ln(K_e^0)$ vs. $1/T$ (K^{-1}). The entropy change (ΔS^0 , $\text{kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) and the enthalpy change (ΔH^0 , kJ.mol^{-1}) were then obtained from the intercept and slope values, respectively (Lima, E. et al., 2019). The Gibbs free energy (ΔG^0 , kJ.mol^{-1}) could be determined using Eqs. 23 or 24.

$$\Delta G^0 = -RT\ln(K_e^0) \quad (23)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (24)$$

$$\ln(K_e^0) = \frac{-\Delta H^0}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (25)$$

where, K_e^0 is the adsorption equilibrium constant (nondimensional), R ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) is the gas constant (8.314), and T (K) is the temperature.

Finally, the regeneration efficiency (RE%) was calculated using Eq. 26 (El-Naas et al., 2010). Both desorption by eluents (1M NaOH and 99.5% ethanol, separately) under 2 hours of agitation and thermal regeneration under an inert atmosphere (60 minutes of pyrolysis at 450 °C with a heating rate of 10 °C.min⁻¹) (Berenguer et al., 2010) were evaluated using Eq. 26 after each reuse cycle.

$$\% \text{RE} = \frac{Q_r}{Q_f} 100\% \quad (26)$$

where, Q_r (mg.g^{-1}) is the adsorption capacity after regeneration, and Q_f (mg.g^{-1}) is the adsorption capacity of the fresh adsorbent.

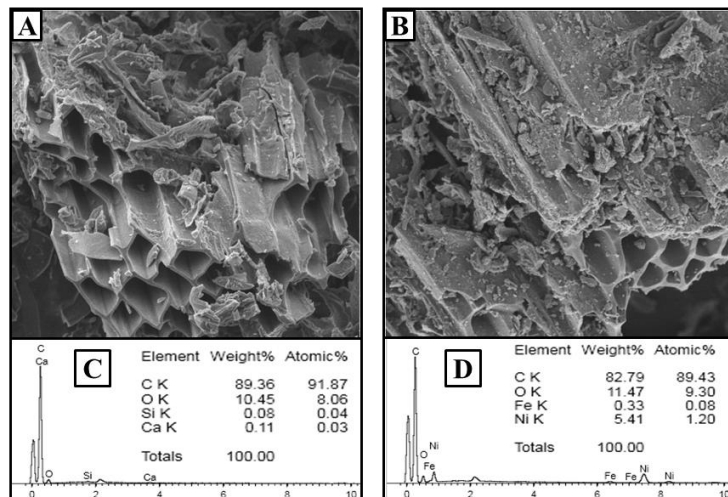
4.3 Results and discussion

4.3.1 Characterization of the biochars

4.3.1.1 SEM-EDS

SEM images of the pristine and activated biochars (Fig 5) reveals the formation of pores, suggesting that they had high surface areas (Thomas, 2020). The morphology of the pristine biochar (Fig. 5A) was smoother than that of the chemical activated material (Fig. 5B), indicative of a change in the structure of the adsorbent caused by the presence of metal ions on the surface (Wang, Y. et al., 2019). Using the EDS data for the chemical elements present in the biochars, the O/C ratio calculated for the activated biochar (Fig. 5D) was 0.138, which was slightly higher than the value of 0.116 obtained for the pristine biochar (Fig. 5C). This indicates a higher amount of oxygen obtained in the chemically activated adsorbent. Therefore, the material has a greater tendency to form hydrogen bonds with polar water molecules (Ozkan et al, 2020). It is also observed that the presence of nickel (5.41%) influenced these results. Hence, the NiCl₂-activated biochar exhibits less hydrophobic and aromatic characteristics, which may interfere with the adsorption of hydrophilic materials such as phenol (Lawal et al., 2021; Wang, C. et al., 2021; Yi et al., 2019).

Figure 5 - SEM images and EDS analysis of chemical elements present in the biochars. (A and C) Pristine biochar; (B and D) NiCl₂-activated biochar. Images acquired at 3000× magnification



4.3.1.2 Specific surface area and average pore size of the biochars

Table 2 presents the surface areas and porosities obtained by the BET and BJH methods, respectively (Stine, 2017), for both biochars. The surface area of the NiCl₂-activated biochar (337.12 m².g⁻¹) did not improve compared to the pure biochar (353.98 m².g⁻¹), according to the BET method. This suggests that the pyrolytic catalysis did not drastically affect the formation of micropores (≤ 2 nm) (Dong et al., 2021; Kim et al., 2016). This can be justified due to a common phenomenon that correlates the decrease in surface area with an increase in pore diameter (Demiral et al., 2021; Dos Reis et al., 2022; Gao et al., 2018). Through the BJH method, a slight increase in the average pore diameter in NiCl₂-activated biochar is observed, attributed to chemical activation, which may have influenced the greater release of volatile matter during pyrolysis (Mohanty et al., 2005). The increase in the average diameter is expected to assist in the adsorption of phenol molecules (size between 0.6 and 0.75 nm) (Belhachemi, 2021; Chaouati et al., 2013). However, both biochars exhibit sizes corresponding to mesopores (2 to 50 nm) (Ciesla & Schüth, 1999). This type of porosity has been previously correlated with improved diffusion of phenol molecules (Feng et al., 2021).

The pore volume underwent minimal changes. In general, both the volume and surface area were above the range of some biochars studied previously (Leng et al., 2021).

Table 2 - Specific surface areas and average pore sizes of the biochars

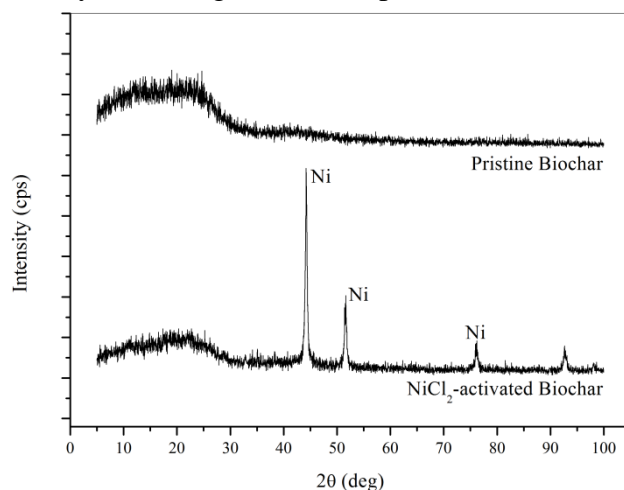
Pristine biochar		NiCl ₂ -activated biochar	
Surface area _(BET) (m ² .g ⁻¹)	353.98	Surface area _(BET) (m ² .g ⁻¹)	337.12
V _{total} (cm ³ .g ⁻¹)*	0.174	V _{total} (cm ³ .g ⁻¹)*	0.178
Average pore diameter _(BJH) (nm)	5.461	Average pore diameter _(BJH) (nm)	7.657

*Adsorption when P.P₀⁻¹ = 0.98

4.3.1.3 X-ray diffraction

Fig. 6 shows the X-ray diffractograms for the pristine and activated biochars, revealing clear differences. After activation, peaks corresponding to nickel nanoparticles were present at 44°, 51°, and 76° (Fatimah et al., 2022; Li et al., 2019; Richardson, 2003). The absence of peaks for the pristine biochar reflected the amorphous nature of the material (Missau et al., 2021).

Figure 6 - X-ray diffractograms of the pristine and activated biochars



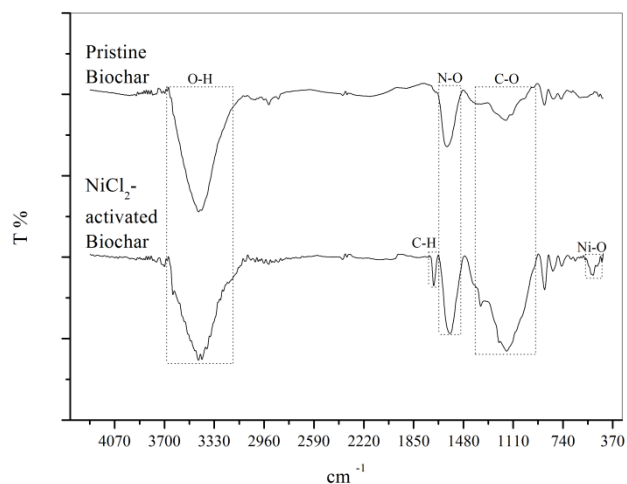
However, the two biochars presented similar characteristics in the measurement range below 30°, showing the presence amorphous carbon and suggesting that both adsorbents have a structural disorder, but this disorder is lower in the NiCl₂-activated biochar (Mansi et al., 2023; Torsello et al., 2021).

4.3.1.4 FT-IR

The functional groups present in the biochars were investigated using FT-IR (Fig. 7). The two biochars showed similar bands at 3440, 1590, 1140 and 870 to 750 cm⁻¹.

The O-H-containing group (3440 cm⁻¹) suggests the presence of water (Dong et al., 2021) and undergoes a slight stretching, as does the 1590 cm⁻¹ band, which is likely related to the skeletal vibrations of aromatic rings, such as pyridine N-oxide rings (⁺N-O⁻) (Leng et al., 2020; Wang, W. et al., 2021). Commonly found bands in biochars, such as C-O bonding (1140 cm⁻¹), are defined in various ways, mainly referring to ether groups (Demiral et al., 2021) or cellulose and hemicellulose ester groups (Janu et al., 2021).

Figure 7 - FT-IR spectra of the pristine and activated biochars



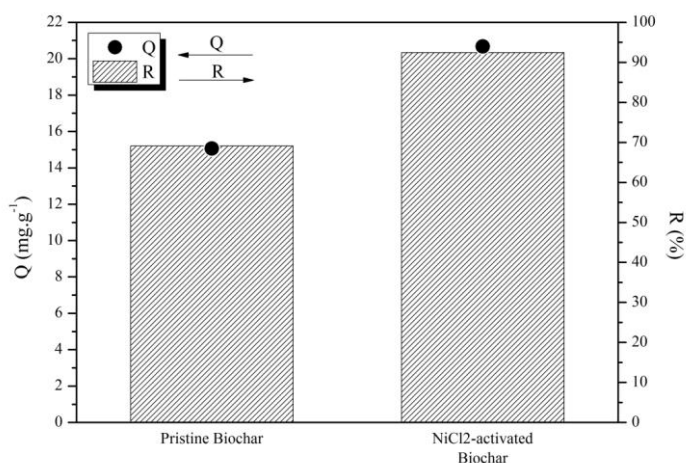
Additionally, the large amount of observed C-O in NiCl₂-activated biochar can predict the optimization of adsorption by the electron acceptor-donor complex (Yang et al., 2022). Furthermore, in the bands at 1700 and 870 to 750 cm⁻¹, there is again the subtle appearance of the aromatic skeleton represented by the C-H-containing group and the increase in C-H of fused/substituted aromatic rings, respectively, in the NiCl₂-activated biochar (Nair et al., 2022). Also, the presence of the band at 520 cm⁻¹ suggests that Ni-O has been formed (Fatimah et al., 2022).

4.3.2 Adsorption experiments

4.3.2.1 Comparison of the adsorption efficiencies of the biochars

Figure 8 illustrates the phenol adsorption capacities obtained for the pure biochar (15.06 mg.g⁻¹) and NiCl₂-activated biochar (20.67 mg.g⁻¹). In terms of removal, the pure adsorbent removed 69.12%, while the NiCl₂-activated biochar achieved values close to 92.45%. This suggests that phenol adsorption was significantly enhanced through chemical activation of the biochar. The small difference in surface area between the biochars did not influence the adsorption results. The improved phenol removal likely occurred due to the subtle widening of the pores and the increase in functionalized surface.

Figure 8 - Comparison of the phenol adsorption capacities of the pristine and NiCl₂-activated biochars. Experimental conditions: C₀ = 40 mg.L⁻¹, T = 303.15 K, 150 rpm, pH 6.4 ± 0.15, t = 30 min and biochar dosage = 2 g.L⁻¹



Furthermore, the optimal phenol adsorption by NiCl₂-activated biochar coincided with the adsorption by FeCl₃-activated grapefruit peel biochar, which adsorbed 81.67% of phenol (Dong et al., 2021). However, it is noted that *Eucalyptus saligna* was a better precursor for biochar, as the sawdust contains a larger lignocellulosic structure compared to pomelo peel (Siamphan et al., 2022).

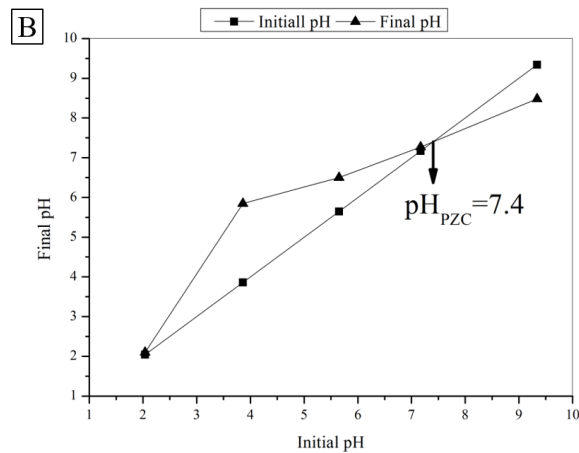
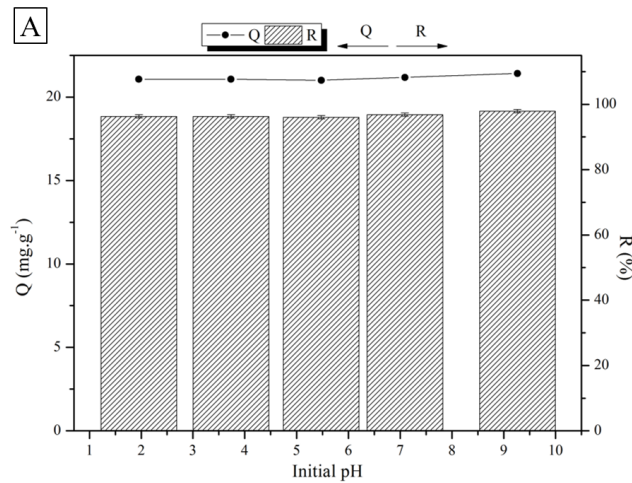
Therefore, despite both biochars showing excellent efficiency (Fig. 8), the activated-NiCl₂ biochar was chosen to proceed with the adsorption experiments.

4.3.2.2 Effect of initial pH

The Figure 9 shows the pH effect on phenol adsorption on NiCl₂-activated biochar. The results indicated that the initial pH did not affect phenol adsorption significantly. However, slight variations in the capacity values suggest that the pH range for higher adsorption is between neutral (7.09) and basic conditions (pH 9.26), where Q reaches between 21.18 and 21.41 mg.g⁻¹, respectively. Considering the NiCl₂-activated biochar's pHPZC (7.4), the negatively charged electron surface may be minimally favorable for phenol adsorption (pHPZC < initial pH) (Mojoudi et al., 2019). It is suggested that the reaction between phenol and NaOH formed sodium phenoxide (C₆H₅O⁻Na⁺), which interacted better with the adsorbent at basic

pH, possibly through its cation (Na^+), for example. Additionally, it is not ruled out that sodium hydroxide may have simply degraded a small amount of phenol in water (Zhang et al., 2021).

Figure 9 - Effect of initial pH on the adsorption of phenol by the NiCl_2 -activated biochar. (A) initial pH vs R(%) vs Q (mg.g^{-1}) and (B) pH_{PZC} : initial pH vs final pH. Experimental conditions: $C_0 = 40 \text{ mg.L}^{-1}$, $T = 303.15 \text{ K}$, 150 rpm, pH 1.96-9.27, $t = 60 \text{ min}$ and biochar dosage = 2 g.L^{-1}



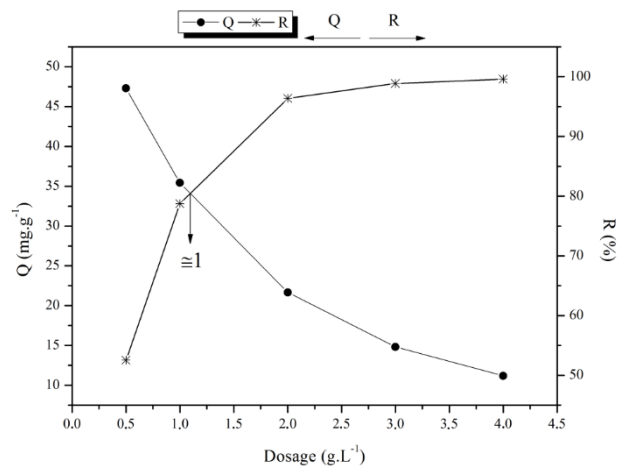
However, the small difference of 1.88% between the maximum and minimum adsorption efficiency values showed that it was inappropriate to stipulate an optimum pH value. The results indicated that the phenol adsorption capacity of the biochar was only weakly dependent on the acidic or basic nature of the solution (Dong et al., 2021; Singh, R. et al., 2021), so it could be concluded that the adsorption of phenol was feasible in a wide pH range. Consequently, this adsorbent could be used in the pH range found for produced water from

Brazilian oil platforms (pH 5.3 to 8.2) (Gabardo et al., 2011; Lima, R. et al., 2008; Silva & Madureira, 2015). Therefore, in the subsequent experiments, the initial pH of the synthetic solution ($\text{pH } 6.4 \pm 0.15$) was not changed, avoiding any need for the use of HCl or NaOH (Cruz et al., 2023).

4.3.2.3 Effect of activated biochar dosage

Fig. 10 shows the effect of the NiCl_2 -activated adsorbent dosage on phenol removal. The removal efficiency increased with the dosage, with stabilization after 2 g.L^{-1} , when further increase was only 3.21%. In contrast, the adsorption capacity decreased with the dosage (Dong et al., 2021; Singh, R. et al., 2021), which could be explained by the fact that at higher dosages, there was greater contact between the adsorbate and the adsorbent, resulting in rapid removal of the contaminant and a reduction of the Q value as the biochar mass increased (Li et al., 2019). The point at which the R and Q lines intersected (Fig. 10) indicated that considering the removal percentage and adsorption capacity simultaneously, the optimal values were obtained at a dosage of around 1 g.L^{-1} . Therefore, this dosage was selected in the subsequent experiments. Furthermore, low dosages of adsorbents are desirable, due to the associated cost savings (Gorzin & Bahri Rasht Abadi, 2018).

Figure 10 - Effect of the NiCl_2 -activated biochar dosage on adsorption capacity (Q) and phenol removal percentage (R). Experimental conditions: $C_0 = 40 \text{ mg.L}^{-1}$, $T = 303.15 \text{ K}$, 150 rpm, $\text{pH } 6.4 \pm 0.15$, $t = 60 \text{ min}$ and biochar dosage = $0.5\text{-}4 \text{ g.L}^{-1}$

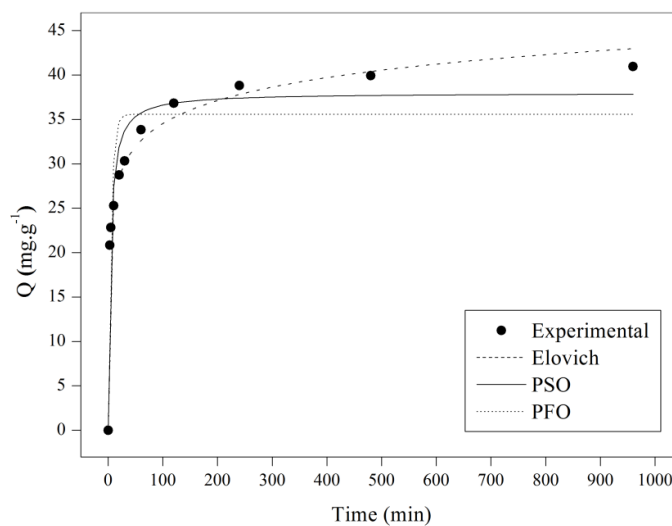


4.3.2.4 Kinetic study

Fig. 11 shows the results obtained for the kinetics of phenol adsorption on the activated biochar. The experimental Q values increased up to 240 min, followed by approach to equilibrium, suggesting that adsorbent surface approached saturation (Liu et al., 2019).

By the data obtained using the non-linear kinetic models (Perrin, 2017) (Table 3), relevant data about the adsorption mechanism could be obtained. The results indicated that the PFO model did not fit the experimental data well enough ($R^2_{adj}=0.857$, $MRE=12.15\%$, and $RSS=180.07$), as the adsorption did not show a rapid initial response. Therefore, the adsorption kinetics may have been minimally influenced by Van der Waals forces (Agbovi & Wilson, 2021; Mohammed et al., 2018).

Figure 11 - Kinetics of phenol adsorption on the $NiCl_2$ -activated biochar. Experimental conditions: $C_0 = 40 \text{ mg.L}^{-1}$, $T = 303.15 \text{ K}$, 150 rpm, $pH 6.4 \pm 0.15$, $t = 0-960 \text{ min}$ and biochar dosage = 1 g.L^{-1}



Meanwhile, the PSO model ($R^2_{adj}=0.948$, $MRE=7.098\%$, and $RSS=64.93$) fit the experimental data better than the PFO model, suggesting that the activation energy made the adsorption slow, meaning that the adsorption kinetics may have been controlled by interactions with the active sites of the adsorbent (Sahoo & Prelot, 2020). Furthermore, the equation of the

Elovich model fit very well to the experimental data ($R^2_{adj}=0.991$, $MRE=2.412\%$, and $RSS=10.72$). This result confirmed that the adsorption kinetics were controlled by a heterogeneous (irregular) adsorbent surface. The curve of this kinetic model rises exponentially due to the assumption of adsorption on active sites combined with the uneven surface (Aharoni & Tompkins, 1970; Ray et al., 2020; Sahoo & Prelot, 2020; Wu et al., 2009).

Table 3 - Data obtained for application of the nonlinear PFO, PSO, and Elovich kinetic models

PFO		PSO		Elovich	
Q_e (mg.g ⁻¹)	35.6	Q_e (mg.g ⁻¹)	37.98	α (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	395.97
k_1 (min ⁻¹)	0.192	k_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	0.007	β (g.mg ⁻¹)	0.268
R^2	0.871	R^2	0.953	R^2	0.992
R^2_{adj}	0.857	R^2_{adj}	0.948	R^2_{adj}	0.991
$MRE(\%)*$	12.157	$MRE(\%)*$	7.098	$MRE(\%)*$	2.412
RSS^{**}	180.07	RSS^{**}	64.93	RSS^{**}	10.72
$Q_{e(exp.) (t=240 \text{ min})} = 38.827 \text{ mg.g}^{-1}$					

*Mean relative error; **Residual sum of squares

If chemical adsorption is indeed confirmed, as suggested by the kinetic study, the reactions during adsorption probably occur through an electron donor-acceptor system between phenol and oxygen-containing functional groups (Dong et al., 2021).

4.3.2.5 Isotherms

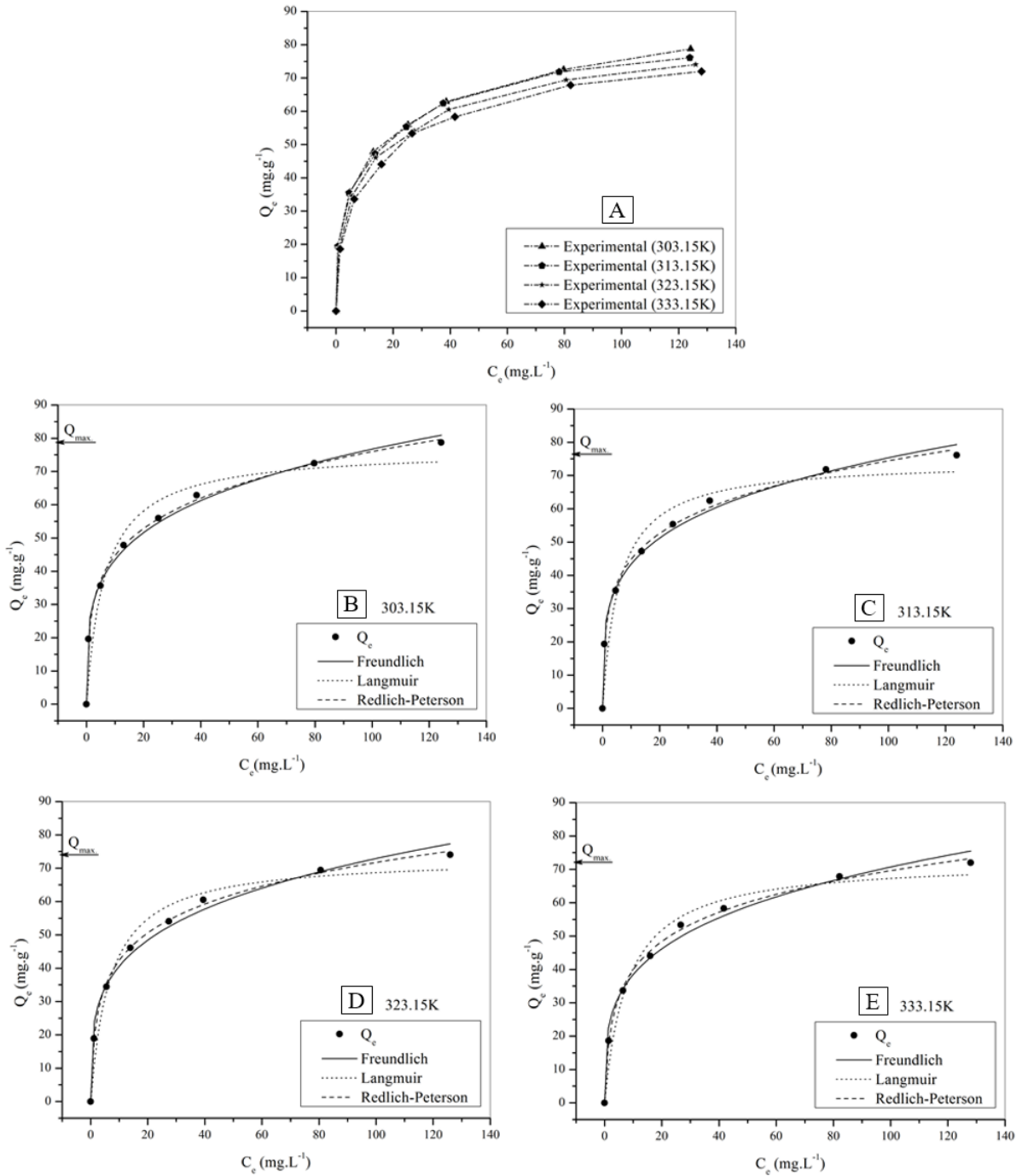
The experimental results of the adsorption isotherms (Figure 12A) were compared with the Freundlich, Langmuir, and Redlich-Peterson (RP) models (Table 4). At 303.15 K (Figure 12B), the RP model ($R^2_{adj}=0.998$, $MRE=1.46\%$, and $RSS=5.81$) and Freundlich model ($R^2_{adj}=0.995$, $MRE=3.74\%$, and $RSS=21.33$) fit the experiments very well, followed by Langmuir ($R^2_{adj}=0.943$, $MRE=9.63\%$, and $RSS=243.81$). Interestingly, these results suggest that phenol adsorption onto NiCl₂-activated biochar did not occur predominantly in monolayers, as expected in a Langmuir chemical adsorption mechanism (Dong et al., 2021). Instead, the experimental results indicated characteristics corresponding to multilayer adsorption (Freundlich model). This finding was reinforced by the RP model, as the β_{RP} value tended toward 0, indicating a curve very similar to the Freundlich model (Mozaffari Majd et al., 2022; Wang & Guo, 2020).

However, it was necessary to observe the adsorption behavior at higher temperatures (Figure 12C, 12D, and 12E) to understand the adsorption mechanism. Again, the isothermic models showed similar adaptations, indicating consistent interpretations of the adsorbent layer type. Overall, it was observed that the phenol adsorption capacity subtly decreased as the adsorption temperature increased (El-Naas et al., 2010; Mohammed et al., 2018). While this characteristic suggests physical adsorption (better adsorption at low temperatures) (Saleh, 2022b), it may pose a challenge for adsorptions of Brazilian produced waters, where temperatures reach 90 °C (Gabardo et al., 2011). Despite the fact that the biochars mentioned in the literature predominantly exhibited similar behavior (exothermic) to that of this study, a CO₂-activated oil palm frond biochar may be more efficient in adsorptions at high temperatures (Lawal et al., 2021). However, this fact alone does not make this adsorbent superior to NiCl₂-activated biochar.

Table 4 - Data obtained using the isotherm models

Langmuir	Temperature (K)			
	303.15	313.15	323.15	333.15
Q _{max} (mg.g ⁻¹)	76.65	74.41	73.30	72.71
K _L (L.mg ⁻¹)	0.157	0.173	0.147	0.123
R ²	0.951	0.951	0.970	0.974
R ² _{adj}	0.943	0.943	0.965	0.97
MRE(%)	9.63	9.98	7.97	7.63
RSS	243.81	236.07	135.20	109.65
Freundlich				
K _F ((mg.g ⁻¹).((mg.L ⁻¹) ⁿ) ⁻¹)	24.68	24.97	22.60	20.91
n	4.06	4.17	3.93	3.78
R ²	0.995	0.993	0.990	0.988
R ² _{adj}	0.995	0.992	0.988	0.986
MRE(%)	3.74	4.22	6.01	6.09
RSS	21.33	31.22	45.07	49.05
Redlich-Peterson				
K _{RP} (L.kg ⁻¹)	106.58	98.90	38.74	28.32
α _{RP} (L.mg ⁻¹)	3.73	3.37	1.25	0.934
β _{RP}	0.785	0.796	0.813	0.814
R ²	0.998	0.997	0.998	0.997
R ² _{adj}	0.998	0.996	0.998	0.997
MRE(%)	1.46	2.05	1.62	2.20
RSS	5.81	11.45	5.84	8.86

Figure 12 - Comparison of the fits obtained using the different isotherm models applied to the experimental data. (A) Experimental data for all temperatures. Isotherm models for (B) 303.15 K, (C) 313.15 K, (D) 323.15 K, and (E) 333.15 K. Experimental conditions: $C_0 = 20\text{--}200 \text{ mg.L}^{-1}$, $T = 303.15\text{--}333.15 \text{ K}$, 150 rpm, $\text{pH } 6.4 \pm 0.15$, $t = 240 \text{ min}$ and biochar dosage = 1 g.L^{-1}



The evaluation of Q_{\max} is crucial to measure the efficiency of each adsorbent, considering the parameters of each experiment, which are commonly different. The value obtained by NiCl₂-activated biochar was compared with other biochars from the literature (Table 5). The CO₂-activated oil palm frond biochar was tested at $C_0 = 140$ ppm, but with high dosage and adsorption time of 3 g.L⁻¹ and 8 hours, respectively, demonstrating weaknesses in the adsorbent (Lawal et al., 2021). Similarly, the pine fruit shells biochar adsorbed when $C_0 = 100$ ppm but took 24 hours to reach its maximum capacity, and the dosage was very high (10 g.L⁻¹) (Mohammed et al., 2018). Regarding a CO₂-activated date-pit biochar, an excellent Q_{\max} was obtained in 1 hour of reaction, but this occurred in an experiment with a high $C_0 = 300$ ppm and dosage of 4 g.L⁻¹ (El-Naas et al., 2010). Therefore, it is again observed that the true performance of the adsorbent is uncertain. Lastly, the FeCl₃-activated pomelo peel biochar is compared (Dong et al., 2021). This material was applied for 1 hour at $C_0 = 200$ ppm, using a dosage of 2 g.L⁻¹ and adsorbing another compound simultaneously. In other words, its Q_{\max} (Table 5) is excellent in relation to the conditions of adsorption. Therefore, the adsorption efficiency of NiCl₂-activated biochar is empirically evaluated as favorable for phenol adsorption, even though its optimal performances require lower temperatures. This is one of the factors that qualifies the adsorbent for large-scale testing.

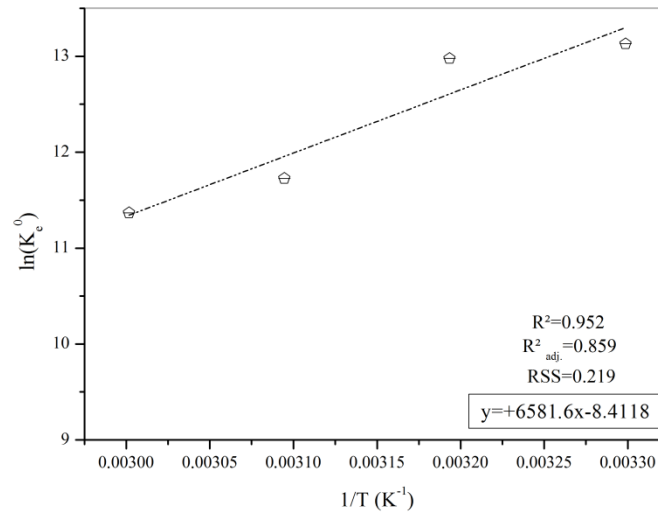
Table 5 - Comparison of the NiCl₂-activated biochar with other adsorbents reported for the treatment of water containing phenol

Adsorbent	Q_{\max} (ideal temperature)	Reference
Oil palm frond biochar activated with CO ₂	54.09 mg.g ⁻¹ (318.15 K)	Lawal et al. (2021)
Pine fruit shell biochar	31.54 mg.g ⁻¹ (298 K)	Mohammed et al. (2018)
Date-pit biochar activated with CO ₂	262.3 mg.g ⁻¹ (298 K)	El-Naas et al. (2010)
Pomelo peel biochar activated with FeCl ₃	39.32 mg.g ⁻¹ (303.15 K)	Dong et al. (2021)
<i>Eucalyptus saligna</i> biochar activated with NiCl ₂	76.65 mg.g ⁻¹ (303.15 K)	This work

4.3.2.6 Thermodynamic calculations

The thermodynamic calculations aided in understanding the adsorbent's mechanism. For this purpose, the Van't Hoff linear graph was applied, considering the dimensionless equilibrium constant (K_c) (Figure 13) (Lima, E. et al., 2019).

Figure 13 - Van't Hoff graph obtained using the Redlich-Peterson model data, with non-dimensional K_e^0



From the obtained data, it was observed that at 303.15K, adsorption demonstrated spontaneous nature, indicated by the negative value of Gibbs Free Energy ($\Delta G^0 = -33.51 \text{ kJ.mol}^{-1}$) (Table 6). Therefore, it is suggested that the NiCl_2 -activated biochar efficiently adsorbed phenol without requiring higher temperatures, which coincided with the mechanism of other performed adsorptions (El-Naas et al., 2010). In addition, with the increase in temperature, the adsorption began to lose its spontaneity (increase of ΔG^0), making the process unfavorable. It was also observed that the process increased its order, justified by the negative value of entropy (Negentropy) ($\Delta S^0 = -0.07 \text{ kJ.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$). This result indicated that the adsorbate lost at least one degree of freedom compared to the moment before adsorption (Erkey & Türk, 2021; Singh, R. et al., 2021). The negative value of entropy was also suggested in other studies (Allahkarami et al., 2023; Dong et al., 2021; Mohammed et al., 2018). However, it is essential to emphasize that, as a rule, the idea that there is a part of the system experiencing positive entropy should not be ruled out, as per the second law of thermodynamics. Finally, the adsorption with NiCl_2 -activated biochar demonstrated a ΔH^0 value equal to $-54.71 \text{ kJ.mol}^{-1}$. This result confirmed an exothermic reaction and indicated that the removal mechanism was closer to physical adsorption ($\Delta H^0 \leq 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$) than chemical adsorption ($\Delta H^0 = 80 \text{ to } 240 \text{ kJ.mol}^{-1}$) (Saleh, 2022a; Tran et al., 2021). This was in disagreement with the interpretation provided by the kinetic equilibrium test, which indicated chemical adsorption. Therefore, this inconsistency between kinetics and thermodynamics may characterize that the adsorptions performed by the

adsorbent occurred in two-stage reactions (physisorption and chemisorption), which are sometimes overlooked in similar adsorption studies (Singh, R. et al., 2021; Tamon et al., 1996).

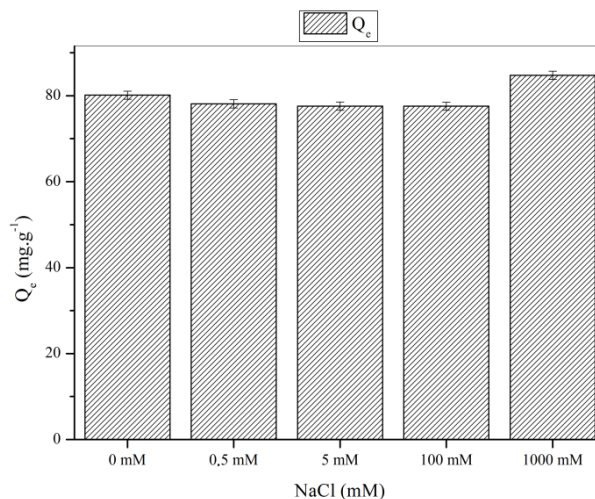
Table 6 – Thermodynamic parameters obtained for adsorption using the NiCl₂-activated biochar

T (K)	ln(K _e ⁰)	ΔG ⁰ (kJ.mol ⁻¹)	ΔS ⁰ (kJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔH ⁰ (kJ.mol ⁻¹)
303.15	13.13	-33.09	-0.07	-54.71
313.15	12.97	-33.78		
323.15	11.72	-31.51		
333.15	11.36	-31.48		

4.3.2.7 Ionic strength

In Figure 14, the adsorption of phenol containing NaCl in solution is presented over a range of 0-1000 mM.

Figure 14 - Effect of solution ionic strength on the adsorption of phenol by the NiCl₂-activated biochar. Conditions: C₀ = 200 mg.L⁻¹, T = 303.15 K, 150 rpm, pH 6.4 ± 0.15, t = 240 min and biochar dosage = 1 g.L⁻¹



The results showed that the adsorption capacity slowly decreased in the range of 0 to 100 mM. This indicates that Na⁺ and/or Cl⁻ competed minimally for adsorption with phenol (Cho et al., 2022). However, when the adsorbate solution was mixed at a higher concentration of sodium chloride (1000 mM), the solution's pH may have been directed towards neutrality

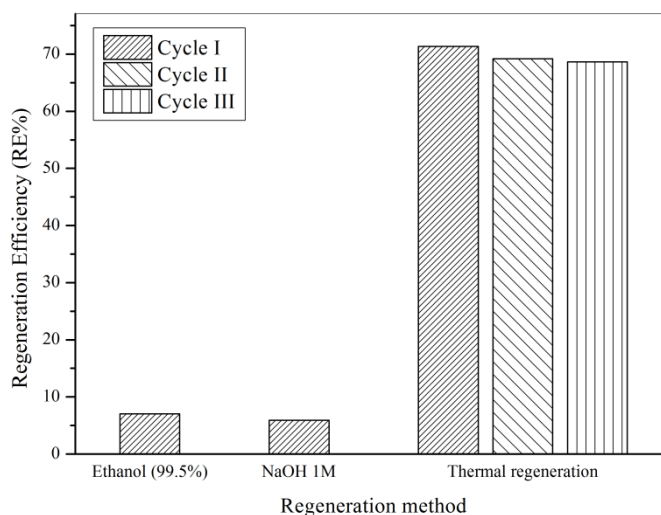
(Arruda & Santana, 2003), justifying the slight increase in adsorption with NiCl₂-activated biochar (pH_{PZC}≈7.4). It is observed that the behavior of this experiment was similar to the adsorption with FeCl₃-activated biochar (Dong et al., 2021).

In general, phenol adsorption is not significantly affected by the ionic strength of NaCl (Mohammed et al., 2018). Therefore, it can be predicted that the saline concentrations in Brazilian produced water (340, 650, 1825, and 3000 mM) will not compromise the adsorption of phenol with NiCl₂-activated biochar (Gabardo et al., 2011; Lima, R. et al., 2008).

4.3.2.8 Desorption

In the desorption tests, the NiCl₂-activated biochar was saturated in an aqueous phenol solution, followed by desorption using two methods (thermal regeneration and by eluents) (Figure 15).

Figure 15 - Regeneration efficiencies obtained for the NiCl₂-activated biochar saturated with phenol. Saturation conditions: C₀ = 200 mg.L⁻¹, T = 303.15 K, 150 rpm, pH 6.4 ± 0.15, t = 240 min and biochar dosage = 1 g.L⁻¹



Two chemical desorptions were carried out using ethanol 99.5% and 1M NaOH (El-Naas et al., 2010). Ethanol showed a regeneration efficiency of only 7.03%, followed by sodium hydroxide, which demonstrated regeneration of 5.92%. These results indicated that phenol did not easily dissociate from the adsorbent's surface. Supposedly, an electron-donor-acceptor

complex led by carbonyl groups hindered the reversibility of the process (Ge et al., 2020; Tamon et al., 1996; Xie et al., 2020). As an alternative, the desorption of phenol through thermal regeneration in an inert atmosphere was tested (Márquez et al., 2022), as this method can reach the high energy required to break the chemical bonds formed during adsorption.

The thermal regeneration in an inert atmosphere was performed through the pyrolysis of the saturated biochar. After regeneration, the adsorbent was directed straight to the adsorption process. In the first experiment after desorption (cycle I), the biochar showed a regeneration efficiency of 71.34%. Possibly, the loss of carbon after pyrolysis may have limited this result (Dai et al., 2019). However, in the subsequent desorptions and adsorptions, there was stability, with 69.19% (Cycle II) and 68.48% (Cycle III) regeneration efficiency, indicating a slow decrease in desorption over the regeneration cycles.

4.4 Conclusions

This study reinforced that phenol could be efficiently removed from aqueous solutions using *Eucalyptus saligna* biochar and its activation with NiCl₂ is promising. The higher adsorption capacity of the NiCl₂-activated biochar, compared to the pristine material, means that chemical activation provided a larger pore diameter and a higher amount of functional groups containing O (C-O and Ni-O bonds), N (N-O bonds), among others. The results of the subsequent experiments could foresee that adsorption with NiCl₂-activated biochar under different conditions will work in the treatment of produced water in the Brazilian petroleum industry. A wide pH range and NaCl concentration were efficiently treated. Additionally, the increase in the dosage of chemically activated biochar proved to be proportional to efficiency. The adsorbent was characterized as superficially heterogeneous, with better adaptation to Elovich. Furthermore, it was suggested that a chemical adsorption controlled the mechanism. It was also observed from the isotherms that multiple layers controlled the adsorption, according to the Freundlich and Redlich-Peterson models. The chemically activated biochar showed a performance similar to other biochars in the literature, with Q_{\max} being an excellent parameter to consider. When applying thermodynamic calculations, it was interestingly observed that the lower temperature of the system was considered ideal to achieve the best adsorption capacities, indicating a physisorption mechanism. Therefore, a two-stage adsorption process was suggested. Finally, it was noticed that phenol could hardly be desorbed in regeneration with chemical eluents, probably due to strong chemical reactions between the adsorbate and the

adsorbent. These bonds were only broken through thermal regeneration in an inert atmosphere (pyrolysis). The regeneration efficiency of the adsorbent remained effective after three cycles (I: 71.34%; II: 69.19%; III: 68.48%).

Therefore, it is concluded that slow pyrolysis in a fixed-bed is indeed an excellent alternative for obtaining efficient and regenerable biochar. It is also noted that activation through NiCl_2 should be a new route for the reuse of sawdust, aiming for an adsorbent capable of treating phenolic effluents.

Declaration of competing interest

The authors declare no financial interests or personal relationships that could have influenced the work reported in this article.

Acknowledgments

The authors are grateful for financial support provided by FUNDEP (Fundação de Desenvolvimento da Pesquisa), ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível), CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) and FAPERGS (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul).

Data availability

The authors declare that the raw data files that supported the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

Article References

Agbovi, H. K., & Wilson, L. D. (2021). Adsorption processes in biopolymer systems: Fundamentals to practical applications. In *Natural Polymers-Based Green Adsorbents for Water Treatment* (p. 1–51). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820541-9.00011-9>

Aharoni, C., & Tompkins, F. C. (1970). Kinetics of Adsorption and Desorption and the Elovich Equation. In *Advances in Catalysis* (Vol. 21, p. 1–49). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60563-5](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60563-5)

Akhil, D., Lakshmi, D., Kartik, A., Vo, D.-V. N., Arun, J., & Gopinath, K. P. (2021). Production, characterization, activation and environmental applications of engineered biochar: A review. *Environmental Chemistry Letters*, 19(3), 2261–2297. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01167-7>

Al-Ghouti, M. A., Al-Kaabi, M. A., Ashfaq, M. Y., & Da'na, D. A. (2019). Produced water characteristics, treatment and reuse: A review. *Journal of Water Process Engineering*, 28, 222–239. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.02.001>

Alkaram, U. F., Mukhlis, A. A., & Al-Dujaili, A. H. (2009). The removal of phenol from aqueous solutions by adsorption using surfactant-modified bentonite and kaolinite. *Journal of Hazardous Materials*, 169(1–3), 324–332. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.153>

Allahkarami, E., Dehghan Monfared, A., Silva, L. F. O., & Dotto, G. L. (2023). Toward a mechanistic understanding of adsorption behavior of phenol onto a novel activated carbon composite. *Scientific Reports*, 13(1), 167. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-27507-5>

Arruda, E. J., & Santana, C. C. (2003). Phenylboronate-Chitosan Resins for Adsorption of β -Amylase from Soybean Extracts. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 108(1–3), 829–842. <https://doi.org/10.1385/ABAB:108:1-3:829>

Belhachemi, M. (2021). Adsorption of organic compounds on activated carbons. In *Sorbents Materials for Controlling Environmental Pollution* (p. 355–385). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820042-1.00006-7>

Beker, U., Ganbold, B., Dertli, H., & Gülbayir, D. D. (2010). Adsorption of phenol by activated carbon: Influence of activation methods and solution pH. *Energy Conversion and Management*, 51(2), 235–240. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.08.035>

Berenguer, R., Marco-Lozar, J. P., Quijada, C., Cazorla-Amorós, D., & Morallón, E. (2010). Comparison among Chemical, Thermal, and Electrochemical Regeneration of Phenol-Saturated Activated Carbon. *Energy & Fuels*, 24(6), 3366–3372. <https://doi.org/10.1021/ef901510c>

Carvalho, P. C. A. P., Foletto, E. L., Barros Neto, E. L., & Chiavone-Filho, O. (2016). Oil removal from oilfield produced water by sand filter. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*, 10(3), 161–170. <https://doi.org/10.5419/bjpg2016-0013>

Chagas, P. M. B., Torres, J. A., Silva, M. C., & Corrêa, A. D. (2015). Immobilized soybean hull peroxidase for the oxidation of phenolic compounds in coffee processing wastewater. *International Journal of Biological Macromolecules*, 81, 568–575. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.08.061>

Chaouati, N., Soualah, A., & Chater, M. (2013). Adsorption of phenol from aqueous solution onto zeolites Y modified by silylation. *Comptes Rendus Chimie*, 16(3), 222–228. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2012.10.010>

Cho, E.-J., Lee, C.-G., Jin-Kyu-Kang, & Park, S.-J. (2022). Adsorption of phenol on kenaf-derived biochar: Studies on physicochemical and adsorption characteristics and mechanism. *Biomass Conversion and Biorefinery*. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-03262-x>

Ciesla, U., & Schüth, F. (1999). Ordered mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 27(2–3), 131–149. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00249-2](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00249-2)

Collard, F.-X., Blin, J., Bensakhria, A., & Valette, J. (2012). Influence of impregnated metal on the pyrolysis conversion of biomass constituents. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 95, 213–226. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.02.009>

Cruz, E. D., Missau, J., Collinson, S. R., Tanabe, E. H., & Bertuol, D. A. (2023). Efficient removal of congo red dye using activated lychee peel biochar supported Ca-Cr layered double hydroxide. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 20, 100835. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2023.100835>

D19 Committee. (2012). *Test Methods for Phenolic Compounds in Water*. ASTM International. <https://doi.org/10.1520/D1783-01R12E01>

Dai, Y., Zhang, N., Xing, C., Cui, Q., & Sun, Q. (2019). The adsorption, regeneration and engineering applications of biochar for removal organic pollutants: A review. *Chemosphere*, 223, 12–27. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.161>

De Azevedo, C. F., Rodrigues, D. L. C., Silveira, L. L., Lima, E. C., Osorio, A. G., Andrezza, R., De Pereira, C. M. P., Poletti, T., & Machado Machado, F. (2023). Comprehensive adsorption and spectroscopic studies on the interaction of magnetic biochar from black wattle sawdust with beta-blocker metoprolol. *Bioresource Technology*, 388, 129708. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.129708>

Demiral, İ., Samdan, C., & Demiral, H. (2021). Enrichment of the surface functional groups of activated carbon by modification method. *Surfaces and Interfaces*, 22, 100873. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100873>

Dong, F.-X., Yan, L., Zhou, X.-H., Huang, S.-T., Liang, J.-Y., Zhang, W.-X., Guo, Z.-W., Guo, P.-R., Qian, W., Kong, L.-J., Chu, W., & Diao, Z.-H. (2021). Simultaneous adsorption of Cr(VI) and phenol by biochar-based iron oxide composites in water: Performance, kinetics and mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, 416, 125930. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125930>

Dos Reis, G. S., Guy, M., Mathieu, M., Jebrane, M., Lima, E. C., Thyrel, M., Dotto, G. L., & Larsson, S. H. (2022). A comparative study of chemical treatment by MgCl₂, ZnSO₄, ZnCl₂, and KOH on physicochemical properties and acetaminophen adsorption performance of biobased porous materials from tree bark residues. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 642, 128626. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.128626>

Eibner, S., Broust, F., Blin, J., & Julbe, A. (2015). Catalytic effect of metal nitrate salts during pyrolysis of impregnated biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 113, 143–152. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.11.024>

El-Naas, M. H., Al-Zuhair, S., & Alhajja, M. A. (2010). Removal of phenol from petroleum refinery wastewater through adsorption on date-pit activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 162(3), 997–1005. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.07.007>

Emerson, E. (1943). The condensation of aminoantipyrine. Ii. A new color test for phenolic compounds. *The Journal of Organic Chemistry*, 08(5), 417–428. <https://doi.org/10.1021/jo01193a004>

Erkey, C., & Türk, M. (2021). Thermodynamics and kinetics of adsorption of metal complexes on surfaces from supercritical solutions. In *Supercritical Fluid Science and Technology* (Vol. 8, p. 73–127). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64089-5.00047-0>

Fatimah, I., Wijayanti, H. K., Ramanda, G. D., Tamyiz, M., Doong, R., & Sagadevan, S. (2022). Nanocomposite of Nickel Nanoparticles-Impregnated Biochar from Palm Leaves as Highly Active and Magnetic Photocatalyst for Methyl Violet Photocatalytic Oxidation. *Molecules*, 27(20), 6871. <https://doi.org/10.3390/molecules27206871>

Feng, D., Guo, D., Zhang, Y., Sun, S., Zhao, Y., Shang, Q., Sun, H., Wu, J., & Tan, H. (2021). Functionalized construction of biochar with hierarchical pore structures and surface O-/N-containing groups for phenol adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 410, 127707. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127707>

Fiamegos, Y., Stalikas, C., & Pilidis, G. (2002). 4-Aminoantipyrine spectrophotometric method of phenol analysis. *Analytica Chimica Acta*, 467(1–2), 105–114. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(02\)00072-7](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(02)00072-7)

Gabardo, I. T., Platte, E. B., Araujo, A. S., & Pulgatti, F. H. (2011). Evaluation of Produced Water from Brazilian Offshore Platforms. In K. Lee & J. Neff (Orgs.), *Produced Water* (p. 89–113). Springer New York. https://doi.org/10.1007/978-1-4614-0046-2_3

Gao, Y., Zhang, Y., Li, A., & Zhang, L. (2018). Facile synthesis of high-surface area mesoporous biochar for energy storage via in-situ template strategy. *Materials Letters*, 230, 183–186. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.07.106>

Ge, X., Wu, Z., Manzoli, M., Wu, Z., & Cravotto, G. (2020). Feasibility and the Mechanism of Desorption of Phenolic Compounds from Activated Carbons. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59(26), 12223–12231. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c01402>

Gorzin, F., & Bahri Rasht Abadi, M. (2018). Adsorption of Cr(VI) from aqueous solution by adsorbent prepared from paper mill sludge: Kinetics and thermodynamics studies. *Adsorption Science & Technology*, 36(1–2), 149–169. <https://doi.org/10.1177/0263617416686976>

Guerra, R. (2001). Ecotoxicological and chemical evaluation of phenolic compounds in industrial effluents. *Chemosphere*, 44(8), 1737–1747. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00562-2](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00562-2)

Hillig, É., Freire, E., Zattera, A. J., Zanoto, G., Grison, K., & Zeni, M. (2008). Use of Sawdust in Polyethylene Composites. *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology*, 24(2), 113–119. <https://doi.org/10.1177/147776060802400202>

Janu, R., Mrlik, V., Ribitsch, D., Hofman, J., Sedláček, P., Bielská, L., & Soja, G. (2021). Biochar surface functional groups as affected by biomass feedstock, biochar composition and pyrolysis temperature. *Carbon Resources Conversion*, 4, 36–46. <https://doi.org/10.1016/j.crcon.2021.01.003>

- Kim, K. C., Yoon, T.-U., & Bae, Y.-S. (2016). Applicability of using CO₂ adsorption isotherms to determine BET surface areas of microporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 224, 294–301. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.01.003>
- Kumar, N. S., Shaikh, H. M., Asif, M., & Al-Ghurabi, E. H. (2021). Engineered biochar from wood apple shell waste for high-efficient removal of toxic phenolic compounds in wastewater. *Scientific Reports*, 11(1), 2586. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-82277-2>
- Lawal, A. A., Hassan, M. A., Ahmad Farid, M. A., Tengku Yasim-Anuar, T. A., Samsudin, M. H., Mohd Yusoff, M. Z., Zakaria, M. R., Mokhtar, M. N., & Shirai, Y. (2021). Adsorption mechanism and effectiveness of phenol and tannic acid removal by biochar produced from oil palm frond using steam pyrolysis. *Environmental Pollution*, 269, 116197. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.116197>
- Leng, L., Xiong, Q., Yang, L., Li, H., Zhou, Y., Zhang, W., Jiang, S., Li, H., & Huang, H. (2021). An overview on engineering the surface area and porosity of biochar. *Science of The Total Environment*, 763, 144204. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144204>
- Leng, L., Xu, S., Liu, R., Yu, T., Zhuo, X., Leng, S., Xiong, Q., & Huang, H. (2020). Nitrogen containing functional groups of biochar: An overview. *Bioresource Technology*, 298, 122286. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122286>
- Li, J., Li, P., Li, J., Tian, Z., & Yu, F. (2019). Highly-Dispersed Ni-NiO Nanoparticles Anchored on an SiO₂ Support for an Enhanced CO Methanation Performance. *Catalysts*, 9(6), 506. <https://doi.org/10.3390/catal9060506>
- Li, Y., Lu, H., Wang, Y., Zhao, Y., & Li, X. (2019). Efficient removal of methyl blue from aqueous solution by using poly(4-vinylpyridine)-graphene oxide-Fe₃O₄ magnetic nanocomposites. *Journal of Materials Science*, 54(10), 7603–7616. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03441-8>
- Lima, E. C., Hosseini-Bandegharaei, A., Moreno-Piraján, J. C., & Anastopoulos, I. (2019). A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption. *Journal of Molecular Liquids*, 273, 425–434. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.048>
- Lima, R. M. G. D., Wildhagen, G. R. D. S., Cunha, J. W. S. D. D., & Afonso, J. C. (2008). Remoção do íon amônio de águas produzidas na exploração de petróleo em áreas offshore por adsorção em clinoptilolita. *Química Nova*, 31(5), 1237–1242. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000500054>
- Liu, J., Zhou, B., Zhang, H., Ma, J., Mu, B., & Zhang, W. (2019). A novel Biochar modified by Chitosan-Fe/S for tetracycline adsorption and studies on site energy distribution. *Bioresource Technology*, 294, 122152. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122152>
- Mansi, M., Bhikhu, M., & Gaurav, S. (2023). Synthesis and applications of carbon dots from waste biomass. In *Carbon Dots in Analytical Chemistry* (p. 319–328). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-98350-1.00008-6>

Manyà, J. J., Azuara, M., & Manso, J. A. (2018). Biochar production through slow pyrolysis of different biomass materials: Seeking the best operating conditions. *Biomass and Bioenergy*, 117, 115–123. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.07.019>

Márquez, P., Benítez, A., Chica, A. F., Martín, M. A., & Caballero, A. (2022). Evaluating the thermal regeneration process of massively generated granular activated carbons for their reuse in wastewater treatments plants. *Journal of Cleaner Production*, 366, 132685. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.132685>

Missau, J., Bertuol, D. A., & Tanabe, E. H. (2021). Highly efficient adsorbent for removal of Crystal Violet Dye from Aqueous Solution by CaAl/LDH supported on Biochar. *Applied Clay Science*, 214, 106297. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106297>

Mohammed, N. A. S., Abu-Zurayk, R. A., Hamadneh, I., & Al-Dujaili, A. H. (2018). Phenol adsorption on biochar prepared from the pine fruit shells: Equilibrium, kinetic and thermodynamics studies. *Journal of Environmental Management*, 226, 377–385. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.08.033>

Mohanty, K., Das, D., & Biswas, M. N. (2005). Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from *Tectona grandis* sawdust by ZnCl₂ activation. *Chemical Engineering Journal*, 115(1–2), 121–131. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2005.09.016>

Mojoudi, N., Mirghaffari, N., Soleimani, M., Shariatmadari, H., Belver, C., & Bedia, J. (2019). Phenol adsorption on high microporous activated carbons prepared from oily sludge: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Scientific Reports*, 9(1), 19352. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-55794-4>

Mozaffari Majd, M., Kordzadeh-Kermani, V., Ghalandari, V., Askari, A., & Sillanpää, M. (2022). Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010–2020). *Science of The Total Environment*, 812, 151334. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151334>

Nair, R. R., Mondal, M. M., & Weichgrebe, D. (2022). Biochar from co-pyrolysis of urban organic wastes—Investigation of carbon sink potential using ATR-FTIR and TGA. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 12(10), 4729–4743. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-01000-9>

Ozkan, S. G., Baktarhan, Y., Gungoren, C., & Demir, I. (2020). Effect of conventional and microwave thermal treatments on floatability of low- and high-rank lignites. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 42(19), 2357–2369. <https://doi.org/10.1080/15567036.2019.1643426>

Patra, B. R., Mukherjee, A., Nanda, S., & Dalai, A. K. (2021). Biochar production, activation and adsorptive applications: A review. *Environmental Chemistry Letters*, 19(3), 2237–2259. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01165-9>

Perrin, C. L. (2017). Linear or Nonlinear Least-Squares Analysis of Kinetic Data? *Journal of Chemical Education*, 94(6), 669–672. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.6b00629>

- Rangabhashiyam, S., & Balasubramanian, P. (2019). The potential of lignocellulosic biomass precursors for biochar production: Performance, mechanism and wastewater application—A review. *Industrial Crops and Products*, 128, 405–423. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.11.041>
- Ray, S. S., Gusain, R., & Kumar, N. (2020). Adsorption equilibrium isotherms, kinetics and thermodynamics. In *Carbon Nanomaterial-Based Adsorbents for Water Purification* (p. 101–118). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821959-1.00005-2>
- Revellame, E. D., Fortela, D. L., Sharp, W., Hernandez, R., & Zappi, M. E. (2020). Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: A review. *Cleaner Engineering and Technology*, 1, 100032. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2020.100032>
- Richardson, J. (2003). X-ray diffraction study of nickel oxide reduction by hydrogen. *Applied Catalysis A: General*, 246(1), 137–150. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00669-5](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00669-5)
- Sahoo, T. R., & Prelot, B. (2020). Adsorption processes for the removal of contaminants from wastewater. In *Nanomaterials for the Detection and Removal of Wastewater Pollutants* (p. 161–222). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818489-9.00007-4>
- Saleh, T. A. (2022a). Adsorption technology and surface science. In *Interface Science and Technology* (Vol. 34, p. 39–64). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-849876-7.00006-3>
- Saleh, T. A. (2022b). Isotherm models of adsorption processes on adsorbents and nanoadsorbents. In *Interface Science and Technology* (Vol. 34, p. 99–126). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-849876-7.00009-9>
- Sato, M. K., De Lima, H. V., Noronha Costa, A., Rodrigues, S., Mooney, S. J., Clarke, M., Silva Pedrosa, A. J., & De Freitas Maia, C. M. B. (2020). Biochar as a sustainable alternative to açai waste disposal in Amazon, Brazil. *Process Safety and Environmental Protection*, 139, 36–46. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.04.001>
- Siamphan, C., Arnthong, J., Tharad, S., Zhang, F., Yang, J., Laothanachareon, T., Chuetor, S., Champreda, V., Zhao, X.-Q., & Suwannarangsee, S. (2022). Production of D-galacturonic acid from pomelo peel using the crude enzyme from recombinant *Trichoderma reesei* expressing a heterologous exopolygalacturonase gene. *Journal of Cleaner Production*, 331, 129958. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129958>
- Silva, C. A., & Madureira, L. A. S. (2015). Application of Headspace Solid-Phase Microextraction and Gas Chromatography-Mass Spectrometry (HS-SPME-GC/MS) on the Evaluation of Degradation Efficiency of Phenolic Compounds and Identification of By-Products from Produced Water. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20150026>
- Singh, R., Dutta, R. K., Naik, D. V., Ray, A., & Kanaujia, P. K. (2021). High surface area Eucalyptus wood biochar for the removal of phenol from petroleum refinery wastewater. *Environmental Challenges*, 5, 100353. <https://doi.org/10.1016/j.envc.2021.100353>

Skodras, G., Diamantopoulou, Ir., Zabaniotou, A., Stavropoulos, G., & Sakellariopoulos, G. P. (2007). Enhanced mercury adsorption in activated carbons from biomass materials and waste tires. *Fuel Processing Technology*, 88(8), 749–758. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.03.008>

Tamon, H., Atsushi, M., & Okazaki, M. (1996). On Irreversible Adsorption of Electron-Donating Compounds in Aqueous Solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 177(2), 384–390. <https://doi.org/10.1006/jcis.1996.0048>

Tan, K. L., & Hameed, B. H. (2017). Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 74, 25–48. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.01.024>

Thomas, A. (2020). Much ado about nothing – a decade of porous materials research. *Nature Communications*, 11(1), 4985. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-18746-5>

Torsello, D., Ghigo, G., Giorcelli, M., Bartoli, M., Rovere, M., & Tagliaferro, A. (2021). Tuning the microwave electromagnetic properties of biochar-based composites by annealing. *Carbon Trends*, 4, 100062. <https://doi.org/10.1016/j.cartre.2021.100062>

Tran, H. N., Lima, E. C., Juang, R.-S., Bollinger, J.-C., & Chao, H.-P. (2021). Thermodynamic parameters of liquid–phase adsorption process calculated from different equilibrium constants related to adsorption isotherms: A comparison study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(6), 106674. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106674>

Wang, C., Xing, Y., Xia, Y., Zhang, R., Wang, S., Shi, K., Tan, J., & Gui, X. (2021). Investigation of interactions between oxygen-containing groups and water molecules on coal surfaces using density functional theory. *Fuel*, 287, 119556. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119556>

Wang, J., & Guo, X. (2020). Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. *Chemosphere*, 258, 127279. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127279>

Wang, W., Liu, Y., Wang, Y., Liu, L., & Hu, C. (2021). Effect of nickel salts on the production of biochar derived from alkali lignin: Properties and applications. *Bioresource Technology*, 341, 125876. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125876>

Wang, Y., Zhu, X., Feng, D., Hodge, A. K., Hu, L., Lü, J., & Li, J. (2019). Biochar-Supported FeS/Fe₃O₄ Composite for Catalyzed Fenton-Type Degradation of Ciprofloxacin. *Catalysts*, 9(12), 1062. <https://doi.org/10.3390/catal9121062>

Wu, F.-C., Tseng, R.-L., & Juang, R.-S. (2009). Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye–chitosan systems. *Chemical Engineering Journal*, 150(2–3), 366–373. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.01.014>

Xie, B., Qin, J., Wang, S., Li, X., Sun, H., & Chen, W. (2020). Adsorption of Phenol on Commercial Activated Carbons: Modelling and Interpretation. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(3), 789. <https://doi.org/10.3390/ijerph17030789>

Yang, Y., Piao, Y., Wang, R., Su, Y., Liu, N., & Lei, Y. (2022). Nonmetal function groups of biochar for pollutants removal: A review. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 8, 100171. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2022.100171>

Yi, Z., & Kun-Lin, Y. (2021). Quantitative detection of phenol in wastewater using square wave voltammetry with pre-concentration. *Analytica Chimica Acta*, 1178, 338788. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.338788>

Yi, Z., Tang, Q., Jiang, T., & Cheng, Y. (2019). Adsorption performance of hydrophobic/hydrophilic silica aerogel for low concentration organic pollutant in aqueous solution. *Nanotechnology Reviews*, 8(1), 266–274. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2019-0025>

Yogalakshmi, K. N., T, P. D., P, S., S, K., R, Y. K., Varjani, S., AdishKumar, S., Kumar, G., & J, R. B. (2022). Lignocellulosic biomass-based pyrolysis: A comprehensive review. *Chemosphere*, 286, 131824. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131824>

Younis, S. A., El-Salamony, R. A., Tsang, Y. F., & Kim, K.-H. (2020). Use of rice straw-based biochar for batch sorption of barium/strontium from saline water: Protection against scale formation in petroleum/desalination industries. *Journal of Cleaner Production*, 250, 119442. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119442>

Zhang, H., Zhang, R., Ling, Z., Li, W., Yan, Y., Gong, M., & Ma, J. (2021). Partial oxidation of phenolic wastewater using NaOH and Ni addition for hydrogen production and phenolics degradation in supercritical water. *Separation and Purification Technology*, 268, 118685. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118685>

5 CONCLUSÃO GERAL

Este estudo reforçou que os biocarvões de *Eucalyptus saligna* são ótimos adsorventes de fenol em solução aquosa. O biocarvão ativado com NiCl₂ demonstrou melhores resultados, por isto foi considerado uma nova alternativa promissora. Estes fatos reforçaram a importância da aplicação de um método simples de tratamento de efluentes, como a adsorção.

Através das análises de caracterização para comparação entre o biocarvão ativado-NiCl₂ e o biocarvão puro, observou-se que o adsorvente ideal para remoção de fenol apresentou um diâmetro médio de poros de 7.65 nm (mesoporos), uma área superficial de 337.12 m².g⁻¹ e uma maior quantidade de grupos funcionais contendo principalmente O e N em sua superfície, comprovada pelas bandas de ligações C-O, Ni-O e N-O.

Os resultados demonstraram que a adsorção com biocarvão ativado-NiCl₂ em diferentes condições foi efetiva para o tratamento do fenol em água produzida. A ampla faixa de pH considerada ideal para adsorção abrangia a faixa de pH da água residuária. Assim como a força iônica do cloreto de sódio, que foi considerada fraca durante a adsorção de fenol, o que

previu que não hajam interferências dos elétrons para as adsorções em altas concentrações salinas da água de formação.

Outros experimentos para a medição do desempenho do adsorvente foram realizados. Os testes de dosagem do biocarvão ativado-NiCl₂ confirmaram que quanto maior a massa de adsorvente por volume, maior a capacidade de adsorção. Já o experimento da cinética de equilíbrio, mostrou que o tempo para a saturação do adsorvente foi controlado por uma adsorção em superfície irregular (heterogênea), que dificultou a obtenção do equilíbrio. Isto comprovou-se pela excelente adaptação ao modelo de Elovich, que também foi capaz de indicar um mecanismo de adsorção química. Em sequência as isotermas foram avaliadas. Observou-se que as estatísticas de R², R²_{adj.} e MRE% se adaptaram melhor ao modelo de Redlich-Peterson (RP). Somado a isto, a curva obtida e os valores de β_{RP} tendendo a 0, sugeriram que o modelo se assemelhou as características empíricas de uma adsorção em múltiplas camadas. Além disto, com o Q_{máx.} obtido durante as isotermas, foi possível observar que o desempenho do adsorvente esteve de acordo com outros biocarvões da literatura. Curiosamente, ao calcular a equação de Van't Hoff utilizando os dados obtidos pelo modelo de RP, os cálculos termodinâmicos com K_e adimensional sugeriram uma adsorção exotérmica e ótima em baixas temperaturas de reação, ou seja, uma característica correspondente à fisissorção. Neste momento o estudo sugeriu que o biocarvão ativado-NiCl₂ tenha provavelmente participado de uma adsorção em dois estágios. Isto levou à interpretação de que a adsorção ocorreu por forças de Van der Waals em um primeiro momento e que estas forças induziram o estado precursor das reações químicas em um segundo momento, sendo assim acredita-se que estas reações se consolidaram ao atingir o estado de transição rapidamente através de um mecanismo doador-aceitador de elétrons (quimissorção). Por fim, no experimento de dessorção do fenol, a regeneração térmica em atmosfera inerte (pirólise) foi aplicada com sucesso, ao contrário da regeneração por eluentes químicos. Este fato se deve a necessidade da alta energia de quebra das reações químicas entre adsorbato e adsorvente. A regeneração térmica também serviu como um reativador do biocarvão, que pôde ser reutilizado por pelo menos três ciclos sem perdas consideráveis de desempenho, conforme o passar dos testes. Então, conclui-se que o adsorvente estudado, além de eficiente, pode ser regenerado diversas vezes.

Por fim, evidencia-se logicamente que o NiCl₂ seja um ótimo ativador para obtenção de um biocarvão regenerável e de superfície propícia às interações químicas com o fenol. Através deste estudo também sugeriu-se a viabilidade da pirólise lenta em leito fixo na obtenção de

ambos os biocarvões, assim como relatado pela maioria dos dados atuais da literatura. Portanto, os adsorventes são oriundos de uma síntese simplificada e acessível.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Testar diferentes tipos de biomassa para obtenção do biocarvão, como por exemplo: outras espécies de madeira;
- Sintetizar biocarvões catalisados com outros cloretos metálicos, visando a adsorção de fenol, como por exemplo: CoCl_2 ou MgCl_2 ;

REFERÊNCIAS DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Agbovi, H. K., & Wilson, L. D. (2021). Adsorption processes in biopolymer systems: Fundamentals to practical applications. Em *Natural Polymers-Based Green Adsorbents for Water Treatment* (p. 1–51). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820541-9.00011-9>

Agrios, A. G., Gray, K. A., & Weitz, E. (2003). Photocatalytic Transformation of 2,4,5-Trichlorophenol on TiO_2 under Sub-Band-Gap Illumination. *Langmuir*, 19(4), 1402–1409. <https://doi.org/10.1021/la026397x>

Aharoni, C., & Tompkins, F. C. (1970). Kinetics of Adsorption and Desorption and the Elovich Equation. Em *Advances in Catalysis* (Vol. 21, p. 1–49). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60563-5](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60563-5)

Akhil, D., Lakshmi, D., Kartik, A., Vo, D.-V. N., Arun, J., & Gopinath, K. P. (2021). Production, characterization, activation and environmental applications of engineered biochar: A review. *Environmental Chemistry Letters*, 19(3), 2261–2297. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01167-7>

Al-Ghouti, M. A., Al-Kaabi, M. A., Ashfaq, M. Y., & Da'na, D. A. (2019). Produced water characteristics, treatment and reuse: A review. *Journal of Water Process Engineering*, 28, 222–239. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.02.001>

Alimohammadi, P., Shahabi Nejad, M., Miroliaei, M. R., & Sheibani, H. (2022). Oriented growth of copper & nickel-impregnated δ - MnO_2 nanofilaments anchored onto sulfur-doped biochar template as hybrid adsorbents for removing phenolic compounds by adsorption-oxidation process. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 176, 108971. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2022.108971>

Alkaram, U. F., Mukhlis, A. A., & Al-Dujaili, A. H. (2009). The removal of phenol from aqueous solutions by adsorption using surfactant-modified bentonite and kaolinite. *Journal of Hazardous Materials*, 169(1–3), 324–332. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.153>

Alomar, T. S., Hameed, B. H., Usman, M., Almomani, F. A., Ba-Abbad, M. M., & Khraisheh, M. (2022). Recent advances on the treatment of oil fields produced water by adsorption and advanced oxidation processes. *Journal of Water Process Engineering*, *49*, 103034. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.103034>

Al-Rumaihi, A., Shahbaz, M., McKay, G., Mackey, H., & Al-Ansari, T. (2022). A review of pyrolysis technologies and feedstock: A blending approach for plastic and biomass towards optimum biochar yield. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *167*, 112715. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112715>

Anku, W. W., Mamo, M. A., & Govender, P. P. (2017). Phenolic Compounds in Water: Sources, Reactivity, Toxicity and Treatment Methods. Em M. Soto-Hernández, M. Palma-Tenango, & M. D. R. Garcia-Mateos (Orgs.), *Phenolic Compounds—Natural Sources, Importance and Applications*. InTech. <https://doi.org/10.5772/66927>

ANP. (2023a). *Painel dinâmico de produção da ANP*. <https://app.powerbi.com/view?r=eyJrIjoiNzVmNzI1MzQtNTY1NC00ZGVhLTk5N2ItNzBkMDNhY2IxZTIxIiwidCI6IjQ0OTlmNGZmLTI0YTtytNGI0Mi1iN2VmLTEyNGFmY2FkYzKxMyJ9>

ANP. (2023b). *Tabelas da ANP 2023—Produção em Setembro*. <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/boletins-anp/boletins/boletim-mensal-da-producao-de-petroleo-e-gas-natural>

Arsène, M.-A., Bilba, K., & Onésippe, C. (2017). Treatments for viable utilization of vegetable fibers in inorganic-based composites. Em *Sustainable and Nonconventional Construction Materials using Inorganic Bonded Fiber Composites* (p. 69–123). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102001-2.00004-8>

Barquilha, C. E. R., & Braga, M. C. B. (2021). Adsorption of organic and inorganic pollutants onto biochars: Challenges, operating conditions, and mechanisms. *Bioresource Technology Reports*, *15*, 100728. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2021.100728>

Başer, B., Yousaf, B., Yetis, U., Abbas, Q., Kwon, E. E., Wang, S., Bolan, N. S., & Rinklebe, J. (2021). Formation of nitrogen functionalities in biochar materials and their role in the mitigation of hazardous emerging organic pollutants from wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, *416*, 126131. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126131>

Beker, U., Ganbold, B., Dertli, H., & Gülbayir, D. D. (2010). Adsorption of phenol by activated carbon: Influence of activation methods and solution pH. *Energy Conversion and Management*, *51*(2), 235–240. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.08.035>

Belhachemi, M. (2021). Adsorption of organic compounds on activated carbons. Em *Sorbents Materials for Controlling Environmental Pollution* (p. 355–385). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820042-1.00006-7>

Berenguer, R., Marco-Lozar, J. P., Quijada, C., Cazorla-Amorós, D., & Morallón, E. (2010). Comparison among Chemical, Thermal, and Electrochemical Regeneration of Phenol-Saturated Activated Carbon. *Energy & Fuels*, *24*(6), 3366–3372. <https://doi.org/10.1021/ef901510c>

- Bochet, C. G., & Harvey, F. M. (2021). Is there a photochemical Hammond postulate? *Chemical Science*, *12*(2), 599–605. <https://doi.org/10.1039/D0SC04370B>
- Bódalo, A., Gómez, E., Hidalgo, A. M., Gómez, M., Murcia, M. D., & López, I. (2009). Nanofiltration membranes to reduce phenol concentration in wastewater. *Desalination*, *245*(1–3), 680–686. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.02.037>
- Bonfatti Júnior, E. A., Lengowski, E. C., Cabral, B. M., Oliveira, T. W. G. D., Barros, J. M. R. D., Oliveira, R. S., Andrade, A. S. D., Klock, U., & Silva, D. A. D. (2023). Basic wood density, fiber dimensions, and wood chemical composition of four eucalyptus species planted in southern Brazil. *Revista Árvore*, *47*, e4704. <https://doi.org/10.1590/1806-908820230000004>
- Brio, M. (1981). Chapter 2 Theory of Errors. Em *Numerical time-dependent partial differential equations for Scientists and Engineers* (Vol. 155, p. 31–49). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0076-5392\(08\)62745-9](https://doi.org/10.1016/S0076-5392(08)62745-9)
- Buchanan, I., & Nicell, J. (2000). Model development for horseradish peroxidase catalyzed removal of aqueous phenol. *Biotechnology and Bioengineering*. [https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/\(SICI\)1097-0290\(19970505\)54:3%3C251::AID-BIT6%3E3.0.CO;2-E](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/(SICI)1097-0290(19970505)54:3%3C251::AID-BIT6%3E3.0.CO;2-E)
- Carvalho, P. C. A. P., Foletto, E. L., Barros Neto, E. L., & Chiavone-Filho, O. (2016). Oil removal from oilfield produced water by sand filter. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*, *10*(3), 161–170. <https://doi.org/10.5419/bjpg2016-0013>
- Chagas, P. M. B., Torres, J. A., Silva, M. C., & Corrêa, A. D. (2015). Immobilized soybean hull peroxidase for the oxidation of phenolic compounds in coffee processing wastewater. *International Journal of Biological Macromolecules*, *81*, 568–575. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.08.061>
- Chaouati, N., Soualah, A., & Chater, M. (2013). Adsorption of phenol from aqueous solution onto zeolites Y modified by silylation. *Comptes Rendus Chimie*, *16*(3), 222–228. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2012.10.010>
- Chen, W., Chen, Y., Yang, H., Li, K., Chen, X., & Chen, H. (2018). Investigation on biomass nitrogen-enriched pyrolysis: Influence of temperature. *Bioresource Technology*, *249*, 247–253. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.10.022>
- Ciesla, U., & Schüth, F. (1999). Ordered mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, *27*(2–3), 131–149. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00249-2](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00249-2)
- Collard, F.-X., Blin, J., Bensakhria, A., & Valette, J. (2012). Influence of impregnated metal on the pyrolysis conversion of biomass constituents. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *95*, 213–226. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.02.009>
- Colomba, A., Berruti, F., & Briens, C. (2022). Model for the physical activation of biochar to activated carbon. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *168*, 105769. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105769>

De Azevedo, C. F., Rodrigues, D. L. C., Silveira, L. L., Lima, E. C., Osorio, A. G., Andreatza, R., De Pereira, C. M. P., Poletti, T., & Machado Machado, F. (2023). Comprehensive adsorption and spectroscopic studies on the interaction of magnetic biochar from black wattle sawdust with beta-blocker metoprolol. *Bioresource Technology*, 388, 129708. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.129708>

Demiral, İ., Samdan, C., & Demiral, H. (2021). Enrichment of the surface functional groups of activated carbon by modification method. *Surfaces and Interfaces*, 22, 100873. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100873>

Department of Climate Change, Energy, the Environment and Water. (2022). *Phenol*. <https://www.dcceew.gov.au/environment/protection/npi/substances/fact-sheets/phenol#tabs-5>

Dlamini, D. S., Tesha, J. M., Vilakati, G. D., Mamba, B. B., Mishra, A. K., Thwala, J. M., & Li, J. (2020). A critical review of selected membrane- and powder-based adsorbents for water treatment: Sustainability and effectiveness. *Journal of Cleaner Production*, 277, 123497. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123497>

Dodge, Y. (2008). Coefficient of Determination. Em *The Concise Encyclopedia of Statistics* (p. 88–91). Springer New York. https://doi.org/10.1007/978-0-387-32833-1_62

Dong, F.-X., Yan, L., Zhou, X.-H., Huang, S.-T., Liang, J.-Y., Zhang, W.-X., Guo, Z.-W., Guo, P.-R., Qian, W., Kong, L.-J., Chu, W., & Diao, Z.-H. (2021). Simultaneous adsorption of Cr(VI) and phenol by biochar-based iron oxide composites in water: Performance, kinetics and mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, 416, 125930. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125930>

Duraisamy, R., Heydari, A., & Henni, A. (2013). State of the Art Treatment of Produced Water. Em W. Elshorbagy (Org.), *Water Treatment*. InTech. <https://doi.org/10.5772/53478>

Eibner, S., Broust, F., Blin, J., & Julbe, A. (2015). Catalytic effect of metal nitrate salts during pyrolysis of impregnated biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 113, 143–152. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.11.024>

El-Naas, M. H., Al-Zuhair, S., & Alhaija, M. A. (2010). Removal of phenol from petroleum refinery wastewater through adsorption on date-pit activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 162(3), 997–1005. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.07.007>

Fan, Y., Su, J., Wang, Z., Liu, S., Li, X., & Hou, C. (2023). Improvement of the specific surface area of biochar by calcium-precipitated nanoparticles synthesized by microbial induction as a template skeleton: Removal mechanism of tetracycline in water. *Journal of Environmental Management*, 348, 119279. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.119279>

Feng, D., Guo, D., Zhang, Y., Sun, S., Zhao, Y., Shang, Q., Sun, H., Wu, J., & Tan, H. (2021). Functionalized construction of biochar with hierarchical pore structures and surface O-/N-containing groups for phenol adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 410, 127707. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127707>

Fiamegos, Y., Stalikas, C., & Pilidis, G. (2002). 4-Aminoantipyrine spectrophotometric method of phenol analysis. *Analytica Chimica Acta*, 467(1–2), 105–114. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(02\)00072-7](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(02)00072-7)

Fornstedt, T., Forssén, P., & Samuelsson, J. (2023). Modeling of preparative liquid chromatography. Em *Liquid Chromatography* (p. 603–624). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-99968-7.00003-5>

Gabardo, I. T., Platte, E. B., Araujo, A. S., & Pulgatti, F. H. (2011). Evaluation of Produced Water from Brazilian Offshore Platforms. Em K. Lee & J. Neff (Orgs.), *Produced Water* (p. 89–113). Springer New York. https://doi.org/10.1007/978-1-4614-0046-2_3

Geethakarathi, A., & Phanikumar, B. R. (2011). Adsorption of reactive dyes from aqueous solutions by tannery sludge developed activated carbon: Kinetic and equilibrium studies. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 8(3), 561–570. <https://doi.org/10.1007/BF03326242>

Grace Pavithra, K., Sundar Rajan, P., Arun, J., Brindhadevi, K., Hoang Le, Q., & Pugazhendhi, A. (2023). A review on recent advancements in extraction, removal and recovery of phenols from phenolic wastewater: Challenges and future outlook. *Environmental Research*, 237, 117005. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.117005>

Gollakota, A. R. K., Volli, V., Munagapati, V. S., Wen, J.-C., & Shu, C.-M. (2020). Synthesis of novel ZSM-22 zeolite from Taiwanese coal fly ash for the selective separation of Rhodamine 6G. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(6), 15381–15393. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.10.070>

Gumisiriza, R., Hawumba, J. F., Okure, M., & Hensel, O. (2017). Biomass waste-to-energy valorisation technologies: A review case for banana processing in Uganda. *Biotechnology for Biofuels*, 10(1), 11. <https://doi.org/10.1186/s13068-016-0689-5>

Hammond, G. S. (1955). A Correlation of Reaction Rates. *Journal of the American Chemical Society*, 77(2), 334–338. <https://doi.org/10.1021/ja01607a027>

Han, B., Weatherley, A. J., Mumford, K., Bolan, N., He, J.-Z., Stevens, G. W., & Chen, D. (2022). Modification of naturally abundant resources for remediation of potentially toxic elements: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 421, 126755. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126755>

Hillig, É., Schneider, V. E., & Pavoni, E. T. (2009). Geração de resíduos de madeira e derivados da indústria moveleira em função das variáveis de produção. *Production*, 19(2), 292–303. <https://doi.org/10.1590/S0103-65132009000200006>

Hu, H., & Xu, K. (2020). Physicochemical technologies for HRP and risk control. Em *High-Risk Pollutants in Wastewater* (p. 169–207). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816448-8.00008-3>

Huang, F., Liu, W., Chen, S., Tian, Z., & Wei, J. (2022). Thermal desorption characteristics of the adsorbate in activated carbon based on a two-dimensional heat and mass transfer model.

Ibrahim, M., Nawaz, M. H., Rout, P. R., Lim, J.-W., Mainali, B., & Shahid, M. K. (2023). Advances in Produced Water Treatment Technologies: An In-Depth Exploration with an Emphasis on Membrane-Based Systems and Future Perspectives. *Water*, 15(16), 2980. <https://doi.org/10.3390/w15162980>

Illingworth, J. M., Rand, B., & Williams, P. T. (2022). Understanding the mechanism of two-step, pyrolysis-alkali chemical activation of fibrous biomass for the production of activated carbon fibre matting. *Fuel Processing Technology*, 235, 107348. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107348>

Jahangiri, H., Lappas, A. A., Ouadi, M., & Heracleous, E. (2023). Production of biofuels via Fischer-Tropsch synthesis: Biomass-to-liquids. In *Handbook of Biofuels Production* (p. 449–509). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-91193-1.00013-5>

Janu, R., Mrlik, V., Ribitsch, D., Hofman, J., Sedláček, P., Bielská, L., & Soja, G. (2021). Biochar surface functional groups as affected by biomass feedstock, biochar composition and pyrolysis temperature. *Carbon Resources Conversion*, 4, 36–46. <https://doi.org/10.1016/j.crcon.2021.01.003>

Kazak, O., Tor, A., Akin, I., & Arslan, G. (2015). Preparation of new polysulfone capsules containing Cyanex 272 and their properties for Co(II) removal from aqueous solution. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(3), 1654–1661. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.06.007>

Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9), 1361–1403. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>

Lawal, A. A., Hassan, M. A., Ahmad Farid, M. A., Tengku Yasim-Anuar, T. A., Samsudin, M. H., Mohd Yusoff, M. Z., Zakaria, M. R., Mokhtar, M. N., & Shirai, Y. (2021). Adsorption mechanism and effectiveness of phenol and tannic acid removal by biochar produced from oil palm frond using steam pyrolysis. *Environmental Pollution*, 269, 116197. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.116197>

Leng, L., Xiong, Q., Yang, L., Li, H., Zhou, Y., Zhang, W., Jiang, S., Li, H., & Huang, H. (2021). An overview on engineering the surface area and porosity of biochar. *Science of The Total Environment*, 763, 144204. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144204>

Leng, L., Xu, S., Liu, R., Yu, T., Zhuo, X., Leng, S., Xiong, Q., & Huang, H. (2020). Nitrogen containing functional groups of biochar: An overview. *Bioresource Technology*, 298, 122286. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122286>

Li, X., Shen, Q., Zhang, D., Mei, X., Ran, W., Xu, Y., & Yu, G. (2013). Functional Groups Determine Biochar Properties (pH and EC) as Studied by Two-Dimensional ¹³C NMR Correlation Spectroscopy. *PLoS ONE*, 8(6), e65949. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0065949>

Li, Y., Lu, H., Wang, Y., Zhao, Y., & Li, X. (2019). Efficient removal of methyl blue from aqueous solution by using poly(4-vinylpyridine)–graphene oxide–Fe₃O₄ magnetic nanocomposites. *Journal of Materials Science*, 54(10), 7603–7616. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03441-8>

Lima, E. C., Hosseini-Bandegharai, A., Moreno-Piraján, J. C., & Anastopoulos, I. (2019). A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption. *Journal of Molecular Liquids*, 273, 425–434. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.048>

Lima, R. M. G. D., Wildhagen, G. R. D. S., Cunha, J. W. S. D. D., & Afonso, J. C. (2008). Remoção do íon amônio de águas produzidas na exploração de petróleo em áreas offshore por adsorção em clinoptilolita. *Química Nova*, 31(5), 1237–1242. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000500054>

Lino, F. A. M., Ismail, K. A. R., & Castañeda-Ayarza, J. A. (2023). Municipal solid waste treatment in Brazil: A comprehensive review. *Energy Nexus*, 11, 100232. <https://doi.org/10.1016/j.nexus.2023.100232>

Liu, Y., Lu, H., Li, Y., Xu, H., Pan, Z., Dai, P., Wang, H., & Yang, Q. (2021). A review of treatment technologies for produced water in offshore oil and gas fields. *Science of The Total Environment*, 775, 145485. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145485>

Ma, C., Jia, S., Yuan, P., & He, Z. (2020). Catalytic ozonation of 2, 2'-methylenebis (4-methyl-6-tert-butylphenol) over nano-Fe₃O₄@cow dung ash composites: Optimization, toxicity, and degradation mechanisms. *Environmental Pollution*, 265, 114597. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114597>

Makarem, M., Lee, C. M., Sawada, D., O'Neill, H. M., & Kim, S. H. (2018). Distinguishing Surface versus Bulk Hydroxyl Groups of Cellulose Nanocrystals Using Vibrational Sum Frequency Generation Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 9(1), 70–75. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.7b02729>

Márquez, P., Benítez, A., Chica, A. F., Martín, M. A., & Caballero, A. (2022). Evaluating the thermal regeneration process of massively generated granular activated carbons for their reuse in wastewater treatments plants. *Journal of Cleaner Production*, 366, 132685. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.132685>

Miles, J. (2005). *R*-Squared, Adjusted *R*-Squared. Em B. S. Everitt & D. C. Howell (Orgs.), *Encyclopedia of Statistics in Behavioral Science* (1^o ed). Wiley. <https://doi.org/10.1002/0470013192.bsa526>

Missau, J., Bertuol, D. A., & Tanabe, E. H. (2021). Highly efficient adsorbent for removal of Crystal Violet Dye from Aqueous Solution by CaAl/LDH supported on Biochar. *Applied Clay Science*, 214, 106297. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106297>

Missau, J., Rodrigues, M. A. S., Bertuol, D. A., & Tanabe, E. H. (2022). Phosphate adsorption improvement using a novel adsorbent by CaFe/LDH supported onto CO₂ activated biochar. *Water Science and Technology*, 86(9), 2396–2414. <https://doi.org/10.2166/wst.2022.332>

Mohamed, A., Yousef, S., Nasser, W. S., Osman, T. A., Knebel, A., Sánchez, E. P. V., & Hashem, T. (2020). Rapid photocatalytic degradation of phenol from water using composite nanofibers under UV. *Environmental Sciences Europe*, 32(1), 160. <https://doi.org/10.1186/s12302-020-00436-0>

Mohammed, N. A. S., Abu-Zurayk, R. A., Hamadneh, I., & Al-Dujaili, A. H. (2018). Phenol adsorption on biochar prepared from the pine fruit shells: Equilibrium, kinetic and thermodynamics studies. *Journal of Environmental Management*, 226, 377–385. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.08.033>

Mohanty, K., Das, D., & Biswas, M. N. (2005). Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from *Tectona grandis* sawdust by ZnCl₂ activation. *Chemical Engineering Journal*, 115(1–2), 121–131. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2005.09.016>

Mojoudi, N., Mirghaffari, N., Soleimani, M., Shariatmadari, H., Belver, C., & Bedia, J. (2019). Phenol adsorption on high microporous activated carbons prepared from oily sludge: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Scientific Reports*, 9(1), 19352. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-55794-4>

Momina, & Ahmad, K. (2023). Feasibility of the adsorption as a process for its large scale adoption across industries for the treatment of wastewater: Research gaps and economic assessment. *Journal of Cleaner Production*, 388, 136014. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136014>

Moss, G. P., Smith, P. A. S., & Tavernier, D. (1995). Glossary of class names of organic compounds and reactivity intermediates based on structure (IUPAC Recommendations 1995). *Pure and Applied Chemistry*, 67(8–9), 1307–1375. <https://doi.org/10.1351/pac199567081307>

Mozaffari Majd, M., Kordzadeh-Kermani, V., Ghalandari, V., Askari, A., & Sillanpää, M. (2022). Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010–2020). *Science of The Total Environment*, 812, 151334. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151334>

Noble, R. D., & Terry, P. A. (2004). *Principles of Chemical Separations with Environmental Applications* (1^o ed). Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511616594>

Nunes Lopes, C. D. M., Mendes, V. F., Garcia, D. R., & Mendes, J. C. (2023). Residues in cement-based composites: Occurrence mapping in Brazil. *Case Studies in Construction Materials*, 18, e01763. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e01763>

Ouellette, R. J., & Rawn, J. D. (2015). Alcohols and Phenols. Em *Principles of Organic Chemistry* (p. 209–238). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802444-7.00008-2>

Ozkan, S. G., Baktarhan, Y., Gungoren, C., & Demir, I. (2020). Effect of conventional and microwave thermal treatments on floatability of low- and high-rank lignites. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 42(19), 2357–2369. <https://doi.org/10.1080/15567036.2019.1643426>

Pandit, A. B., Gogate, P. R., & Mujumdar, S. (2001). Ultrasonic degradation of 2:4:6 trichlorophenol in presence of TiO₂ catalyst. *Ultrasonics Sonochemistry*, 8(3), 227–231. [https://doi.org/10.1016/S1350-4177\(01\)00081-5](https://doi.org/10.1016/S1350-4177(01)00081-5)

Patel, H. (2021). Review on solvent desorption study from exhausted adsorbent. *Journal of Saudi Chemical Society*, 25(8), 101302. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2021.101302>

Patra, B. R., Mukherjee, A., Nanda, S., & Dalai, A. K. (2021). Biochar production, activation and adsorptive applications: A review. *Environmental Chemistry Letters*, 19(3), 2237–2259. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01165-9>

Pellenz, L., De Oliveira, C. R. S., Da Silva Júnior, A. H., Da Silva, L. J. S., Da Silva, L., Ulson De Souza, A. A., De Souza, S. M. D. A. G. U., Borba, F. H., & Da Silva, A. (2023). A comprehensive guide for characterization of adsorbent materials. *Separation and Purification Technology*, 305, 122435. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122435>

Peres, E. C., Slaviero, J. C., Cunha, A. M., Hosseini–Bandegharai, A., & Dotto, G. L. (2018). Microwave synthesis of silica nanoparticles and its application for methylene blue adsorption. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(1), 649–659. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.12.062>

Qiu, B., Shao, Q., Shi, J., Yang, C., & Chu, H. (2022). Application of biochar for the adsorption of organic pollutants from wastewater: Modification strategies, mechanisms and challenges. *Separation and Purification Technology*, 300, 121925. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121925>

Rangabhashiyam, S., & Balasubramanian, P. (2019). The potential of lignocellulosic biomass precursors for biochar production: Performance, mechanism and wastewater application—A review. *Industrial Crops and Products*, 128, 405–423. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.11.041>

Resolução 355, (2017). <https://www.sema.rs.gov.br/upload/arquivos/201707/19110149-355-2017-criterios-e-padres-de-emissao-de-efluentes-liquidos.pdf>

Resolução 430, 89 (2011). <http://www.ibama.gov.br/sophia/cnia/legislacao/CONAMA/RE0430-130511.PDF>

Revellame, E. D., Fortela, D. L., Sharp, W., Hernandez, R., & Zappi, M. E. (2020). Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: A review. *Cleaner Engineering and Technology*, 1, 100032. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2020.100032>

Sahoo, T. R., & Prelot, B. (2020). Adsorption processes for the removal of contaminants from wastewater. Em *Nanomaterials for the Detection and Removal of Wastewater Pollutants* (p. 161–222). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818489-9.00007-4>

Saleh, T. A. (2022a). Adsorption technology and surface science. Em *Interface Science and Technology* (Vol. 34, p. 39–64). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-849876-7.00006-3>

Saleh, T. A. (2022b). Isotherm models of adsorption processes on adsorbents and nanoadsorbents. Em *Interface Science and Technology* (Vol. 34, p. 99–126). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-849876-7.00009-9>

Saravanathamizhan, R., Perarasu, V. T., & Vetrivelvan, K. (2023). Thermochemical conversion of biomass into valuable products and its modeling studies. Em *Green Approach to Alternative Fuel for a Sustainable Future* (p. 137–152). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824318-3.00004-7>

Sato, M. K., De Lima, H. V., Noronha Costa, A., Rodrigues, S., Mooney, S. J., Clarke, M., Silva Pedroso, A. J., & De Freitas Maia, C. M. B. (2020). Biochar as a sustainable alternative to açai waste disposal in Amazon, Brazil. *Process Safety and Environmental Protection*, 139, 36–46. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.04.001>

Shen, Y., Zhao, P., Shao, Q., Ma, D., Takahashi, F., & Yoshikawa, K. (2014). In-situ catalytic conversion of tar using rice husk char-supported nickel-iron catalysts for biomass pyrolysis/gasification. *Applied Catalysis B: Environmental*, 152–153, 140–151. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.01.032>

Shourian, M., Noghabi, K. A., Zahiri, H. S., Bagheri, T., Karbalaee, R., Mollaei, M., Rad, I., Ahadi, S., Raheb, J., & Abbasi, H. (2009). Efficient phenol degradation by a newly characterized *Pseudomonas sp.* SA01 isolated from pharmaceutical wastewaters. *Desalination*, 246(1–3), 577–594. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.07.015>

Siagian, U. W. R., Widodo, S., Khoiruddin, Wardani, A. K., & Wenten, I. G. (2018). Oilfield Produced Water Reuse and Reinjection with Membrane. *MATEC Web of Conferences*, 156, 08005. <https://doi.org/10.1051/mateconf/201815608005>

Silva, C. A., & Madureira, L. A. S. (2015). Application of Headspace Solid-Phase Microextraction and Gas Chromatography-Mass Spectrometry (HS-SPME-GC/MS) on the Evaluation of Degradation Efficiency of Phenolic Compounds and Identification of By-Products from Produced Water. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20150026>

Singh, A., Kumar, S., & Panghal, V. (2021). Adsorption of chromium (Cr⁶⁺) on dead biomass of *Salvinia molesta* (Kariba weed) and *Typha latifolia* (broadleaf cattail): Isotherm, kinetic, and thermodynamic study. *Applied Water Science*, 11(9), 149. <https://doi.org/10.1007/s13201-021-01481-7>

Singh, R., Dutta, R. K., Naik, D. V., Ray, A., & Kanaujia, P. K. (2021). High surface area Eucalyptus wood biochar for the removal of phenol from petroleum refinery wastewater. *Environmental Challenges*, 5, 100353. <https://doi.org/10.1016/j.envc.2021.100353>

Skodras, G., Diamantopoulou, Ir., Zabaniotou, A., Stavropoulos, G., & Sakellaropoulos, G. P. (2007). Enhanced mercury adsorption in activated carbons from biomass materials and waste tires. *Fuel Processing Technology*, 88(8), 749–758. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.03.008>

Sotto, A., Arsuaga, J. M., & Van Der Bruggen, B. (2013). Sorption of phenolic compounds on NF/RO membrane surfaces: Influence on membrane performance. *Desalination*, 309, 64–73. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.09.023>

Stine, K. J. (2017). Application of Porous Materials to Carbohydrate Chemistry and Glycoscience. Em *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry* (Vol. 74, p. 61–136). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/bs.accb.2017.10.002>

Sun, K., Kang, M., Zhang, Z., Jin, J., Wang, Z., Pan, Z., Xu, D., Wu, F., & Xing, B. (2013). Impact of Deashing Treatment on Biochar Structural Properties and Potential Sorption Mechanisms of Phenanthrene. *Environmental Science & Technology*, 47(20), 11473–11481. <https://doi.org/10.1021/es4026744>

Supanchaiyamat, N., Jetsrisuparb, K., Knijnenburg, J. T. N., Tsang, D. C. W., & Hunt, A. J. (2019). Lignin materials for adsorption: Current trend, perspectives and opportunities. *Bioresource Technology*, 272, 570–581. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.139>

Tahiri, S., Messaoudi, A., Albizane, A., Azzi, M., Bouhria, M., Younssi, S. A., Bennazha, J., & Mabrou, J. (2003). Removal of Dyes from Aqueous Solutions by Adsorption on Chrome-Tanned Solid Wastes Generated in the Leather Industry. *Water Quality Research Journal*, 38(2), 393–411. <https://doi.org/10.2166/wqrj.2003.025>

Tamon, H., Atsushi, M., & Okazaki, M. (1996). On Irreversible Adsorption of Electron-Donating Compounds in Aqueous Solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 177(2), 384–390. <https://doi.org/10.1006/jcis.1996.0048>

Terohid, S. A. A., Heidari, S., Jafari, A., & Asgary, S. (2018). Effect of growth time on structural, morphological and electrical properties of tungsten oxide nanowire. *Applied Physics A*, 124(8), 567. <https://doi.org/10.1007/s00339-018-1955-0>

Tomczyk, A., Sokołowska, Z., & Boguta, P. (2020). Biochar physicochemical properties: Pyrolysis temperature and feedstock kind effects. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 19(1), 191–215. <https://doi.org/10.1007/s11157-020-09523-3>

Tor, A., Danaoglu, N., Arslan, G., & Cengeloglu, Y. (2009). Removal of fluoride from water by using granular red mud: Batch and column studies. *Journal of Hazardous Materials*, 164(1), 271–278. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.08.011>

Tran, H. N., Lima, E. C., Juang, R.-S., Bollinger, J.-C., & Chao, H.-P. (2021). Thermodynamic parameters of liquid–phase adsorption process calculated from different equilibrium constants related to adsorption isotherms: A comparison study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(6), 106674. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106674>

Van Hung, N., Maguyon-Detras, M. C., Migo, M. V., Quilloy, R., Balingbing, C., Chivenge, P., & Gummert, M. (2020). Rice Straw Overview: Availability, Properties, and Management Practices. Em M. Gummert, N. V. Hung, P. Chivenge, & B. Douthwaite (Orgs.), *Sustainable Rice Straw Management* (p. 1–13). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-030-32373-8_1

Vercaemst, C., Ide, M., Friedrich, H., De Jong, K. P., Verpoort, F., & Van Der Voort, P. (2009). Isomeric periodic mesoporous organosilicas with controllable properties. *Journal of Materials Chemistry*, 19(46), 8839. <https://doi.org/10.1039/b913961c>

Wang, C., Xing, Y., Xia, Y., Zhang, R., Wang, S., Shi, K., Tan, J., & Gui, X. (2021). Investigation of interactions between oxygen-containing groups and water molecules on coal surfaces using density functional theory. *Fuel*, 287, 119556. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119556>

Wang, J., & Guo, X. (2020). Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. *Chemosphere*, 258, 127279. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127279>

Wang, J., & Kaskel, S. (2012). KOH activation of carbon-based materials for energy storage. *Journal of Materials Chemistry*, 22(45), 23710. <https://doi.org/10.1039/c2jm34066f>

Wang, W., Liu, Y., Wang, Y., Liu, L., & Hu, C. (2021). Effect of nickel salts on the production of biochar derived from alkali lignin: Properties and applications. *Bioresource Technology*, 341, 125876. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125876>

Xie, B., Qin, J., Wang, S., Li, X., Sun, H., & Chen, W. (2020). Adsorption of Phenol on Commercial Activated Carbons: Modelling and Interpretation. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(3), 789. <https://doi.org/10.3390/ijerph17030789>

Xu, P., Bellona, C., & Drewes, J. E. (2010). Fouling of nanofiltration and reverse osmosis membranes during municipal wastewater reclamation: Membrane autopsy results from pilot-scale investigations. *Journal of Membrane Science*, 353(1–2), 111–121. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.02.037>

Yang, C., Qian, Y., Zhang, L., & Feng, J. (2006). Solvent extraction process development and on-site trial-plant for phenol removal from industrial coal-gasification wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 117(2), 179–185. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2005.12.011>

Yang, G., Mo, S., Xing, B., Dong, J., Song, X., Liu, X., & Yuan, J. (2020). Effective degradation of phenol via catalytic wet peroxide oxidation over N, S, and Fe-tridoped activated carbon. *Environmental Pollution*, 258, 113687. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113687>

Yang, Y., Piao, Y., Wang, R., Su, Y., Liu, N., & Lei, Y. (2022). Nonmetal function groups of biochar for pollutants removal: A review. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 8, 100171. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2022.100171>

Yavuz, Y., & Koparal, A. (2006). Electrochemical oxidation of phenol in a parallel plate reactor using ruthenium mixed metal oxide electrode. *Journal of Hazardous Materials*, 136(2), 296–302. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.018>

Yogalakshmi, K. N., T, P. D., P, S., S, K., R, Y. K., Varjani, S., AdishKumar, S., Kumar, G., & J, R. B. (2022). Lignocellulosic biomass-based pyrolysis: A comprehensive review. *Chemosphere*, 286, 131824. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131824>

Younis, S. A., El-Salamony, R. A., Tsang, Y. F., & Kim, K.-H. (2020). Use of rice straw-based biochar for batch sorption of barium/strontium from saline water: Protection against scale formation in petroleum/desalination industries. *Journal of Cleaner Production*, 250, 119442. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119442>

Zhang, P., Duan, W., Peng, H., Pan, B., & Xing, B. (2022). Functional Biochar and Its Balanced Design. *ACS Environmental Au*, 2(2), 115–127. <https://doi.org/10.1021/acsenvironau.1c00032>

Zhang, R., & Leiviskä, T. (2020). Surface modification of pine bark with quaternary ammonium groups and its use for vanadium removal. *Chemical Engineering Journal*, 385, 123967. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123967>

Zhang, T., Zhang, X., & Li, H. (2023). Kinetics and equilibrium study of phenol adsorption by activated carbon derived from pig blood. *Carbon Trends*, 12, 100281. <https://doi.org/10.1016/j.cartre.2023.100281>

Zhang, Y., Cui, Y., Chen, P., Liu, S., Zhou, N., Ding, K., Fan, L., Peng, P., Min, M., Cheng, Y., Wang, Y., Wan, Y., Liu, Y., Li, B., & Ruan, R. (2019). Gasification Technologies and Their Energy Potentials. *Em Sustainable Resource Recovery and Zero Waste Approaches* (p. 193–206). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64200-4.00014-1>

Zhao, Z., Wu, Q., Nie, T., & Zhou, W. (2019). Quantitative evaluation of relationships between adsorption and partition of atrazine in biochar-amended soils with biochar characteristics. *RSC Advances*, 9(8), 4162–4171. <https://doi.org/10.1039/C8RA08544G>