

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

Mirela Araujo Reis

**UTILIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO DE PRODUÇÃO DE SÍLICA
BIOGÊNICA PARA ADSORÇÃO DE FENOL E TRATAMENTO DE ÁGUA
PRODUZIDA DE PETRÓLEO**

Santa Maria, RS

2024

Mirela Araujo Reis

**UTILIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO DE PRODUÇÃO DE SÍLICA
BIOGÊNICA PARA ADSORÇÃO DE FENOL E TRATAMENTO DE ÁGUA
PRODUZIDA DE PETRÓLEO**

Dissertação de Mestrado 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. Dr. Guilherme Luiz Dotto

Coorientador: Prof. Dr. Sérgio Luiz Hahn

Coorientadora: Dra. Yasmin Vieira

Santa Maria, RS

2024

Reis, Mirela

UTILIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO DE PRODUÇÃO DE SÍLICA
BIOGÊNICA PARA ADSORÇÃO DE FENOL E TRATAMENTO DE ÁGUA
PRODUZIDA DE PETRÓLEO / Mirela Reis.- 2024.

79 p.; 30 cm

Orientador: Guilherme Luiz Dotto

Coorientadores: Sérgio Luiz Hanh, Yasmin Vieira

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Química, RS, 2024

1. Silica biogênica 2. Modificação ácido-básica 3.
Adsorção 4. Fenol 5. Água produzida I. Dotto, Guilherme
Luiz II. Hanh, Sérgio Luiz III. Vieira, Yasmin IV. 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, MIRELA REIS, 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.

Mirela Araujo Reis

**UTILIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO DE PRODUÇÃO DE SÍLICA
BIOGÊNICA PARA ADSORÇÃO DE FENOL E TRATAMENTO DE ÁGUA
PRODUZIDA DE PETRÓLEO**

Dissertação de Mestrado 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 28 de março de 2024

**Guilherme Luiz Dottto, Prof. Dr. (UFSM)
(Presidente/Orientador)**

**Yasmin Vieira, Dra. (UFSM)
(Co-orientadora)**

Jandira Leichtweis, Dra. (UFSM)

Lucas Brandalise Menezes, Dr. (UFSC)

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a **Deus**, aos **Orixás** e aos **amigos/mentores/protetores espirituais** que são luz e discernimento em meu caminho e que com certeza estiveram comigo em todos os passos que me trouxeram até aqui.

A minha mãe **Jucélia**, a minha irmã **Maiara** e ao meu namorado **Jeferson** por sempre estarem ao meu lado, apoiando, incentivando e sendo ombros e ouvidos sempre acolhedores e atentos. Agradeço imensamente pela compreensão em todos os momentos, independente se foram de ausências, medos, inseguranças ... E por fim, por terem passado os 3 últimos anos me ouvindo falar sem parar sobre tudo que envolveu o mestrado e esta dissertação, esse título é por eles e quase deles também.

Ao meu orientador **Guilherme Luiz Dotto** por toda a parceria, orientação, disponibilidade e incentivo durante toda a execução deste trabalho, assim como nos congressos e publicações. Agradeço por todas as oportunidades e por poder aprender com quem sempre foi minha grande referência.

Ao meu coorientador **Sérgio Luiz Jahn** por toda a sua contribuição para o desenvolvimento desse projeto.

A minha coorientadora **Yasmin Vieira** por ter sido luz em meu caminho (um envio divino), por cada troca, por todos os incentivos, por acreditar em minha capacidade mesmo contra todas as adversidades e por tudo que significou para mim (acadêmica e emocionalmente). Com certeza é em pesquisadoras como ela que me inspiro, sorte a minha nossos caminhos terem se unido.

A uma grande amiga que o mestrado me trouxe **Barbara** por ter sido minha fiel companheira nas horas infundáveis de laboratório e mais ainda nos sufocos da escrita. Por toda a ajuda e construção diária, pelas noites indo até tarde para dar conta de tudo e por tornar todo processo mais leve e divertido. Pessoas como ela estão em falta no mundo.

Aos amigos que acompanharam de perto toda a execução dos experimentos, **Bruna e Ronald**, por tornarem mais leves e alegres os dias e a rotina do laboratório.

Aos demais amigos por toda a torcida, incentivo e compreensão. Cito em especial **João, Pedro, Bianca, Júlia e Madiara**, que ao longo desses 3 anos foram fundamentais para mim, cada um ao seu modo.

Ao **Programa de Pós Graduação em Engenharia Química (PPGEQ)** e a **Universidade Federal de Santa Maria (UFSM)** por toda a estrutura e suporte disponibilizados. Aqui incluo professores, funcionários, analistas, serviços e demais contribuições.

Ao **Programa de Formação de Recursos Humanos da Agência Nacional de Petróleo vinculado a UFSM (PRH-ANP/MCT 52.1)** pelo apoio financeiro que possibilitou o desenvolvimento deste projeto e pela concessão do efluente utilizado nas análises propostas. Agradeço também aos professores vinculados ao programa **Fernanda Castilhos, Michel Brondani e Alessandra Henn**, por toda sua disponibilidade, orientação e direcionamentos.

A empresa **Oryzasil** pela concessão do carvão ativado utilizado no desenvolvimento desse trabalho, assim como dos dados pertinentes a ele.

E a todos que direta ou indiretamente fizeram parte desta trajetória e não foram citados acima.

Gostaria de deixar os meus mais sinceros e profundos agradecimentos: **Muito obrigada!**

*“Pense como quiser, faça o que quiser ...
Mas não culpe ninguém pelos seus resultados”*

(Joel Jota)

RESUMO

Utilização de carvão ativado de produção de sílica biogênica para adsorção de fenol e tratamento de água produzida de petróleo

AUTORA: MIRELA ARAUJO REIS

ORIENTADOR: GUILHERME LUIZ DOTTO

O presente trabalho visou apresentar alternativas viáveis para o tratamento de água produzida de petróleo (AP) empregando um método de purificação para converter o carvão ativado impregnado de silicato de sódio (CA-SodSi), obtido sem custo como subproduto da produção de sílica biogênica, em um adsorvente eficaz - o carvão ativado modificado (CAM). A AP é um efluente altamente complexo, composto de muitas substâncias potencialmente tóxicas, como íons metálicos e compostos fenólicos. Por ser gerada em grandes volumes, muitas vezes a aplicabilidade de métodos novos e eficazes para o tratamento de AP são limitados pelo custo. Neste contexto foi desenvolvido um protocolo de purificação ácido-base simples para garantir a viabilidade econômica da aplicação do adsorvente proposto, tendo sua performance testada para remoção de fenol de meio aquoso e carbono orgânico total (TOC) em efluente proveniente de plataforma petrolífera, sendo este contaminante definido como poluente alvo para todas as avaliações. O material produzido foi caracterizado extensivamente, em toda a sua complexidade, por diversas técnicas analíticas, revelando uma área superficial substancial que excede $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. As condições de trabalho para os experimentos cinéticos foram determinadas à partir de testes preliminares, sendo definida uma dosagem ótima de adsorvente em 1 g L^{-1} e pH 6 – aproximadamente o mesmo pH natural da AP. Os ensaios cinéticos demonstraram que o material foi capaz de remover efetivamente o contaminante mesmo com o aumento da concentração atingindo capacidade adsortiva de até 22 mg g^{-1} e remoção máxima de 88% em até 150 min. O efeito inverso foi observado com o aumento da temperatura durante os ensaios de equilíbrio, sendo que temperaturas mais altas desfavoreceram o processo e os melhores resultados foram encontrados em até 298 K. Quanto aos modelos matemáticos cinéticos de Pseudo-primeira-ordem e Pseudo-segunda-ordem (PPO e PSO) e isotérmicos (Freundlich, Sips, Liu, Redlich-Peterson e Radke-Prausnitz), dos quais encontrou-se melhor ajuste para PSO, Sips e Liu. O que também permitiu definir o comportamento termodinâmico do processo, que foi favorável, espontâneo e exotérmico. Ainda se verificou a capacidade de regeneração e reuso do material, obtendo resultados superiores às médias reportadas na literatura, onde alcançou-se 15 ciclos de efetiva adsorção. Por fim a aplicação frente a AP consolidou a eficácia do material, onde alcançou-se 73% de remoção de TOC da amostra em 150 min. Desse modo, o uso de carvão ativado intrinsecamente carbonizado durante a produção de sílica é uma solução economicamente viável e atrativa para remoção de fenol e TOC de AP, apresentando valores de capacidade adsortiva e percentual de remoção superior a outras metodologias empregadas.

Palavras-chave: Sílica biogênica. Modificação ácido-básica. Adsorção. Fenol. Água produzida.

ABSTRACT

Use of activated carbon from biogenic silica production for phenol adsorption and treatment of petroleum produced water

AUTHOR: MIRELA ARAUJO REIS

ADVISOR: GUILHERME LUIZ DOTTO

This study aimed to present viable alternatives for the treatment of produced water (PW) using a purification method to convert sodium silicate-impregnated activated carbon (CA-SodSi), obtained at no cost as a byproduct of biogenic silica production, into an effective adsorbent - modified activated carbon (MAC). PW is a highly complex effluent composed of many potentially toxic substances, such as metal ions and phenolic compounds. As it is generated in large volumes, the applicability of new and effective methods for PW treatment is often limited by cost. In this context, a simple acid-base purification protocol was developed to ensure the economic viability of the proposed adsorbent application, and its performance was tested for the removal of phenol from aqueous medium and total organic carbon (TOC) in effluent from an oil platform. This contaminant was defined as the target pollutant for all evaluations. The produced material was extensively characterized, in all its complexity, by various analytical techniques, revealing a substantial surface area exceeding $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. The working conditions for the kinetic experiments were determined from preliminary tests, with an optimal adsorbent dosage of 1 g L^{-1} and pH 6 being defined - approximately the same natural pH of PW. The kinetic tests demonstrated that the material was able to effectively remove the contaminant even with increasing concentration, reaching an adsorption capacity of up to 22 mg g^{-1} and maximum removal of 88% in up to 150 min. The inverse effect was observed with increasing temperature during the equilibrium tests, with higher temperatures disfavoring the process and the best results being found at up to 298 K. Regarding the kinetic mathematical models of Pseudo-first-order and Pseudo-second-order (PPO and PSO) and isotherms (Freundlich, Sips, Liu, Redlich-Peterson and Radke-Prausnitz), of which the best fit was found for PSO, Sips and Liu. This also allowed the thermodynamic behavior of the process to be defined, which was favorable, spontaneous and exothermic. The material's regeneration and reuse capacity was also verified, achieving results superior to the averages reported in the literature, where 15 effective adsorption cycles were achieved. Finally, the application to PW consolidated the effectiveness of the material, where it achieved 73% TOC removal from the sample in 150 min. Thus, the use of inherently carbonized activated carbon during silica production is an economically viable and attractive solution for the removal of phenol and TOC from PW, presenting adsorption capacity and removal percentage values superior to other methodologies employed.

Keywords: Biogenic silica. Acid-base modification. Adsorption. Phenol. Produced water.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Crescimento da produção nacional de barris de petróleo e gás natural entre os anos de 2010 e 2020.	22
Figura. 2. Processo de purificação de petróleo bruto para obtenção de combustíveis. .	23
Figura. 3. Exemplo de reservatório petrolífero contendo as frações de gás, óleo e água.	24
Figura. 4. Comportamento característico esperado para cada tipo de isoterma.	31
Figura 5. (a) Diagrama representando a produção de sílica pela rota verde utilizada pela empresa; (b) Fluxograma das principais etapas utilizadas para a modificação do resíduo empregado	37
Figura 6. XDR da amostra de carvão ativado purificada.	45
Figura 7. Distribuição de grupos funcionais das amostras adsorventes de (a) Ca-SodSi e (b) CAM obtidas por análise de FT-IR.	46
Figura 8. Imagens de SEM de (a) CA-SodSi e (b) CAM com ampliação de 50 μm . Imagens de SEM de (c) CA-SodSi e (d) CAM com ampliação de 200 μm . Análise EDS do material, mostrando (e) o estado original e (f) o estado modificado.	48
Figura 9. Análise termogravimétrica de CAM usando TGA/DTG e (b) resultados de DSC obtidos para CAM.	49
Figura 10. (a) BET isoterma e (b) análise de BJH.	50
Figura 11. Determinação do pH_{PZC} da amostra CAM.	51
Figura 12. Cinéticas de adsorção com CAM e diferentes concentração de fenol (Condições: 1 g L ⁻¹ , pH da solução, 25 °C, 160 rpm, 150 min).	53
Figura 13. Isotermas de equilíbrio e ajustes matemáticos para os modelos de Freundlich, Sips, Redlich-Peterson e Radke-Prausnitz dos dados obtidos nas temperaturas (A) 298 K, (B) 308 K, (C) 318 K e (D) 328 K.	54
Figura 14. (a) Análise de FT-IR da amostra de CAM reutilizada; (b) Eficiência de remoção obtida após 15 reciclagens do adsorvente; (c) Perfis de absorção molecular por PDA das amostras de águas residuais produzidas após tempos de tratamento predeterminados, onde inseridas as eficiências após 10, 40 e 150 minutos.	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros mundiais de AP	25
Tabela 2. Metodologias de remoção de diferentes contaminantes presentes em AP e alguns parâmetros importantes para lançamentos em corpos hídricos.....	27
Tabela 3. Bibliografias que também investigaram a adsorção de fenol dissolvido em AP.	34
Tabela 4. Aspectos físicos e químicos da amostra de água produzida em campo utilizada neste estudo - coletada em março de 2022.	44
Tabela 5. Caracterização textural e superficial de CA-SodSi e CAM.....	50
Tabela 6. Valores dos grupos ácidos e básicos obtidos por Titulometria de Boehm.	52
Tabela 7. Modelagem cinética da adsorção em diferentes concentrações de fenol pelo CAM.	53
Tabela 8. Parâmetros calculados para os modelos de isoterma de Freundlich, Sips, Redlich-Peterson e Radke-Prausnitz da adsorção de fenol pelo CAM nas temperaturas de 298, 308, 318 e 328 K.....	55
Tabela 9. Parâmetros termodinâmicos estimados para a adsorção de fenol por CAM..	57

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABREVIATURA	NOME
R ²	Coefficiente de ajuste aos modelos matemáticos
R ² Ajustado	Coefficiente R ² ajustado
AC	Carvão ativado, do inglês: <i>actived carbon</i>
AP	Água produzida
ASAP	Análise de área superficial e porosidade
BET	Brunauer-Emmet-Teller
BJH	Barret-Joyner-Halenda
BT	Titulometria de Boehm
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos
CAM	Carvão ativado modificado por lavagem ácido básica
CAS	Número de registro de produto químico fornecido pelo Chemical Abstracts Service
CA-SodSi	Cartão ativado impregnado de Silicato De Sódio
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DI	Água destilada, do inglês: <i>distilled water</i>
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial, do inglês: <i>Differential Exploratory Calorimetry</i>
EDS	Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva, do inglês: <i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>
FT-IR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier, do inglês: <i>Fourier Transform Infrared</i>
Pd	Diâmetro de poros, do inglês: <i>Pore diameter</i>
PDA	Detector de Matriz de Fotodiodos, do inglês: <i>Photodiode Array Detector</i>
PFO	Pseudo- Primeira Ordem, do inglês: <i>pseudo-first order</i>
PH _{pzc}	Ponto de Carga Zero, do inglês: <i>pH of point of zero charge</i>
PRH-ANP/MTC NO 52.1	Programa Nacional De Recursos Humanos Da Agência Nacional De Petróleo Vinculado A Universidade Federal De Santa Maria
PSO	Pseudo Segunda Ordem, do inglês: <i>pseudo-second order</i>
Pv	Volume de poros , do inglês: <i>pore volume</i>

RPM	Rotações por minuto
RS	Rio Grande do Sul
SE	Efluente sintético, do inglês: <i>synthetic effluent</i>
SEM	Microscopia Eletrônica De Varredura
SSA	Área Superficial, do inglês: <i>specific surface area</i>
TGA	Análise Termogravimétrica, do inglês: <i>thermogravimetric analysis</i>
TOC	Carbono Orgânico Total, do inglês: <i>total organic carbon</i>
UFMS	Universidade Federal de Santa Maria
UV-VIS	Ultravioleta-Vível
XRD	Difração de Raios X, do inglês: <i>X-Ray Diffraction</i>

SÍMBOLOS	NOME	UNIDADES
a	Constante de Redlich-Peterson	L mg⁻¹
b	Constante adimensional de Redlich-Peterson	-
C_0	Concentração inicial	mg L⁻¹
C_e	Concentração do adsorvato no equilíbrio	mg L⁻¹
C_t	Concentração no tempo de coleta t	mg L⁻¹
ΔG°	Variação da energia livre de gibbs	kJ mol⁻¹
ΔH°	Variação da entalpia	kJ mol⁻¹
ΔS°	Variação da entropia	kJ mol⁻¹ K⁻¹
γ	Coefficiente unitário de atividade do adsorvato	mol L⁻¹
γ^M	Coefficiente de adsorbato em solução	-
k	Parâmetro constante do ajuste isotérmico mas adequado	L mg⁻¹
k_2	Constante de pseudo segunda ordem	(g(mg h)⁻¹)
k_e	Constante de equilíbrio termodinamico	-
k_l	Constante da taxa de pseudo primeira ordem	h⁻¹
k_f	Constante de Freundlich	((mg g⁻¹)(mg L⁻¹)^{-1/nf}
k_g	Constante de equilíbrio de liu	L mg⁻¹
k_R	Constante de redlich-peterson	L mg⁻¹

k_{RP}	Constante de Radke Prausnitz	mg g⁻¹
k_S	Constante de equilíbrio de adsorção de Sips	(mg L⁻¹)^{-1/nf}
λ	Comprimento de onda de máxima absorvância	Nm
m	Massa do adsorvente utilizado	G
M_M	Massa molecular do adsorbato	g mol⁻¹
m_{RP}	Coefficiente de Radke Prausnitz	-
n_F	Expoente de Freundlich	-
n_l	Expoente da equação de Liu	-
n_S	Expoente de Sips	-
q_e	Quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente no equilíbrio	mg g⁻¹
q_m	Capacidade adsortiva máxima	mg g⁻¹
q_t	Quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente no tempo t	mg g⁻¹
R	Constante universal do gases	8,314.10⁻³ kJ mol⁻¹ K⁻¹
t	Tempo	min
$;T$	Temperatura	K
V	Volume da solução contaminante	L
R^2	Coefficiente de ajuste aos modelos matemáticos	-
R^2 ajustado	Coefficiente de ajuste R^2	-

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS	19
2.1 OBJETIVOS GERAIS	19
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1 EXTRAÇÃO DE PETRÓLEO	21
3.2.1. Compostos fenólicos	25
3.3 REUSO DA ÁGUA E TRATAMENTOS	26
3.3.1 Adsorção	27
3.3.1.2 Isotermas de adsorção	30
3.3.1.3 Termodinâmica de adsorção	32
3.3.1.4 Materiais adsorventes e regeneração	33
3.4 ADSORVENTES DE RESÍDUOS	33
3.4.1 Carvão de produção biogênica de sílica	34
4. MATERIAIS E MÉTODOS	36
4.1. REAGENTES E PRODUTOS QUÍMICOS UTILIZADOS	36
4.2. PURIFICAÇÃO E MODIFICAÇÕES DO ADSORVENTE	36
4.3. CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE	37
4.4. EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO EM BATELADA	40
4.4.1 Construção de curvas cinéticas	40
4.4.2 Construção das isotermas de Equilíbrio	40
4.5. MODELOS MATEMÁTICOS	41
4.5.1 Modelagem cinética	41
4.5.2 Modelagem isotérmica	42
4.6. TERMODINÂMICA	42
4.7. REGENERAÇÃO E REUSO	43
4.8. APLICAÇÃO NO EFLUENTE REAL	43
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	45

5.1. CARACTERIZAÇÃO DO CAM	45
5.2. CINÉTICAS	52
5.3. ISOTERMAS	54
3.4. TERMODINÂMICA	57
5.5. REGENERAÇÃO, REUTILIZAÇÃO E PERSPECTIVAS DE APLICAÇÃO.....	58
6 PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS	61
7 CONCLUSÕES.....	62
REFERÊNCIAS	64
ANEXO A	79

1 INTRODUÇÃO

A AP é um subproduto gerado durante a extração de petróleo e gás natural (Alzahrani & Mohammad, 2014). Ela é uma complexa mistura com variação de composição de acordo com a geografia, características do reservatório e técnicas de extração empregadas, entretanto independentemente da localização de extração inclui hidrocarbonetos, metais, sais e outras substâncias químicas, (Abbas et al., 2021; Alzahrani & Mohammad, 2014; Amakiri et al., 2022; Samuel et al., 2022). Um dos compostos mais difíceis de serem removidos dessa composição é o fenol/substâncias fenólicas, por isso aumenta-se significativamente a preocupação ambiental (Neff et al., 2011). Em vista disso surge a grande dificuldade encontrada para o tratamento eficaz desse efluente, achar métodos efetivos e que consigam remover a grande maioria dos compostos nele encontrados, pois a disposição ou descarga inadequada pode ter impactos ambientais adversos (Ghafoori et al., 2022; Q. Liu et al., 2023).

O fenol é um composto orgânico sólido caracterizado pela ligação de um grupo hidroxila (-OH) a um anel de benzeno, e é amplamente utilizado para diversos fins (Y. Zhang et al., 2022). Pode ser encontrado em concentrações variadas nesse tipo de água residual devido à sua associação com fluidos contendo hidrocarbonetos e atividades de perfuração (Nasiri & Jafari, 2017; Ozgun et al., 2013; Tibbetts et al., 1992), e, embora seja um componente importante em alguns processos, possui efeitos potencialmente tóxicos e prejudiciais ao meio ambiente e aos seres vivos (Mohd, 2022; Panigrahy et al., 2022; Shadnia & Wright, 2008; Wang & Guo, 2020). No contexto ambiental, é considerado um poluente prioritário (US EPA, 2002), com as principais preocupações sendo sua difícil degradação natural, características de bioacumulação e alta estabilidade, tornando-o persistente em ecossistemas aquáticos e terrestres por longos períodos, o que dificulta sua remoção de corpos d'água e sistemas. Tais preocupações também se estendem aos resíduos gerados pela extração de petróleo, pois, se não forem tratados adequadamente, contaminam as águas superficiais e subterrâneas, afetando assim o ciclo de vida como um todo (Abd Gami et al., 2014a; Dehmani et al., 2022; Mohamad Said et al., 2021; Panigrahy et al., 2022).

Assim, ao remover efetivamente a presença de fenol na água residual produzida em campos petrolíferos, é possível contribuir para a sustentabilidade geral e a responsabilidade ambiental da indústria de petróleo e gás (Patni & Ragunathan, 2023). Além disso, o desenvolvimento de métodos de tratamento eficazes é essencial para remover contaminantes e atender aos padrões regulatórios, garantindo que a água

descarregada represente riscos mínimos para os ecossistemas e a saúde humana, o que requer técnicas de tratamento especializadas. Processos de oxidação avançada, por exemplo, são uma das técnicas mais eficientes na degradação e mineralização de inúmeros contaminantes em água potável e águas residuais industriais, e vários estudos têm feito uso desses processos (Aizudin et al., 2022; E. H. Ang, Tan, et al., 2019; E. H. Ang, Velioglu, et al., 2019; E. H. Ang & Chew, 2019; H. Ang & Hong, 2017; Sanavi Fard et al., 2023b, 2023a; Shokri et al., 2022). A implementação de AOPs, no entanto, é altamente cara. Nesse contexto, a adsorção surge como um método promissor para sua remoção (Cooper et al., 2021).

A adsorção envolve a aderência de contaminantes à superfície de material adsorvente e, no contexto da água residual produzida em campos petrolíferos, o emprego de técnicas de adsorção pode visar eficientemente as moléculas de fenol (Allahkarami et al., 2022; Dotto et al., 2013; Sellaoui et al., 2019). Além disso, o uso da adsorção pode contribuir para a viabilidade econômica do tratamento de águas residuais na indústria de petróleo e gás, pois é fácil e tem baixo custo de aplicação quando comparado a outras técnicas (Rashid et al., 2021; Vieira, dos Santos, et al., 2022; Vieira, Netto, et al., 2022). Outra vantagem da adsorção sobre outros métodos é a possibilidade de usar carvão ativado como adsorvente, que pode ser derivado de várias fontes, incluindo resíduos industriais, como o material obtido do processo industrial de produção de sílica biogênica a partir de cascas de arroz, resultando em um resíduo rico em carbono produzido como subproduto (Dias et al., 2007; Kumar Mishra et al., 2024; Sultana et al., 2022).

Embora outros autores tenham investigado a remoção de fenol de soluções aquosas, há poucos estudos que apresentam o processo adsorvente aplicado a águas residuais reais da indústria petrolífera, e aqueles que são semelhantes a esse respeito principalmente usam adsorventes que têm custos mais elevados envolvidos em sua produção (Dizaji et al., 2019; Khoshnood Motlagh et al., 2021). No presente estudo, os custos da carbonização já estão incluídos no produto principal e não no adsorvente em si, o que destaca ainda mais a aplicabilidade econômica do processo. O desafio, no entanto, está em remover os resíduos de silicato de sódio presentes no carvão ativado para melhorar a capacidade adsorvente do material. Desta forma, propôs-se uma metodologia eficaz de purificação para produzir um carvão ativado facilmente modificado, que foi caracterizado em sua totalidade e depois testado para a remoção de fenol e carbono orgânico total (TOC) da fase aquosa. O processo proposto foi testado em diferentes faixas de temperatura, e após estudos cinéticos e isotérmicos, as condições ótimas foram

definidas para testes em amostras reais de água produzida provenientes dos campos petrolíferos.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Avaliar a viabilidade de uso do carvão obtido como subproduto de processo de produção de sílica por rota verde para remoção de fenol em efluente sintético e aplicação para o tratamento da AP.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar a modificação do AC *in natura* impregnado de silicato de sódio (CA-SodSi), através de lavagens sucessivas com Ácido Clorídrico 1 M (HCl), Hidróxido de Sódio 1 M (NaOH) e Água Destilada (DI) produzindo o carvão ativado modificado (CAM);
- Caracterizar o material adsorvente extensivamente, através das técnicas de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR); Difração de Raios X (XRD); Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}); Titulometria de Boehm (TB); Microscopia eletrônica de varredura (SEM); Espectroscopia de Raio-X por Energia dispersiva (EDS); Análise Termogravimétrica (TGA); Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC); e Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 pelos métodos de Brunauer-Emmet-Teller (BET); e Barret-Joyner-Halenda (BJH). Avaliar os dados obtidos por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e do visível (UV-Vis) para determinar a influência de dosagem de adsorvente e pH da solução no processo adsorptivo;
- Avaliar, através de ensaios preliminares, a influência de dosagem de adsorvente e pH da solução no processo adsorptivo, analisando os dados obtidos em espectro UV-Vis e os correlacionando com a concentração para determinar em quais condições haveria efetiva remoção de contaminantes;
- Aplicar o CAM frente a soluções sintéticas de fenol nas concentrações de 5, 10, 15, 20 e 25 $mg L^{-1}$ e verificar a capacidade adsorptiva do material ao correlacionar as leituras obtidas no espectrofotômetro UV-Vis com a concentração de cada alíquota retirada em tempo determinado;
- Construir as curvas cinéticas do processo a partir dos dados experimentais e verificar os ajustes aos modelos PPO e PSO;

- Construir as isotermas de equilíbrio do processo a partir dos dados experimentais e verificar os ajustes aos modelos de Freundlich; Sips; Redlich Peterson; Liu; e Radke-Prausnitz;
- Determinar, a partir das isotermas, os parâmetros termodinâmicos do processo;
- Avaliar a capacidade de regeneração do CAM e a viabilidade de reuso do material;
- Aplicar as melhores condições do processo em batelada para o tratamento do efluente real, a AP.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A presente seção apresenta os principais conceitos teóricos que fomentam este trabalho, evidenciando as consequências e impactos negativos resultantes na demanda por combustíveis e, conseqüentemente, por petróleo. No que tange aos efeitos ambientais, o enfoque é dado para os resíduos gerados pela indústria petrolífera, em especial para a AP e para os meios de tratamento atualmente utilizados. São apresentados os meios de obtenção do AC visando a introdução aos métodos alternativos de tratamento como a adsorção. Serão, para isso, demonstrados os estudos que evidenciam a possibilidade de aplicação de processos de maior viabilidade, custo-benefício e valor agregado frente a esse cenário, destacando a potencialidade da pesquisa desenvolvida.

3.1 EXTRAÇÃO DE PETRÓLEO

A evolução da humanidade vem acompanhada de muitas demandas nas mais diversas áreas, já que para suprir as necessidades do ser humano se faz necessária a utilização desenfreada de recursos, em sua grande maioria naturais e por muitas vezes proveniente de fontes não renováveis (Marín-Beltrán et al., 2022; Mcneely, 2020; Vieyra et al., 2022). Um exemplo disso é a exigência cada vez maior de combustíveis para abastecer a demanda energética, e também a grande frota de veículos em operação decorrente do cenário onde muitas famílias possuem mais de um automóvel, o que é verificado conforme dados (DENATRAN, 2023) que mostram que a frota veicular subiu de 57 milhões em 2020 para 118,5 milhões ao final de 2023. Devido à situação apresentada, torna-se de fundamental importância para os pesquisadores da área ambiental entenderem melhor a cadeia produtiva das indústrias de petróleo e gás a partir de sua origem, desde a extração até os resíduos gerados, a fim de encontrar as melhores alternativas para mitigar os efeitos por elas causados (P. Sharma et al., 2022).

A indústria de petróleo e gás no Brasil, a partir do momento que passou a ser a principal fonte de abastecimento nacional, apresenta crescente demanda e conseqüentemente grande aumento na produção diária como pode ser visto na Figura 1, chegando a extração de mais de 3 milhões de barris por dia (ANP, 2022). Para atender essa demanda e acompanhar o crescimento observado, torna-se fundamental o estudo contínuo para encontrar locais potencialmente viáveis para a extração de petróleo.

O processo de extração começa muito antes da obtenção efetiva de petróleo, com a fase de prospecção, onde viabilizam-se locais para a instalação dos poços de perfuração.

Figura 1. Crescimento da produção nacional de barris de petróleo e gás natural entre os anos de 2010 e 2020.

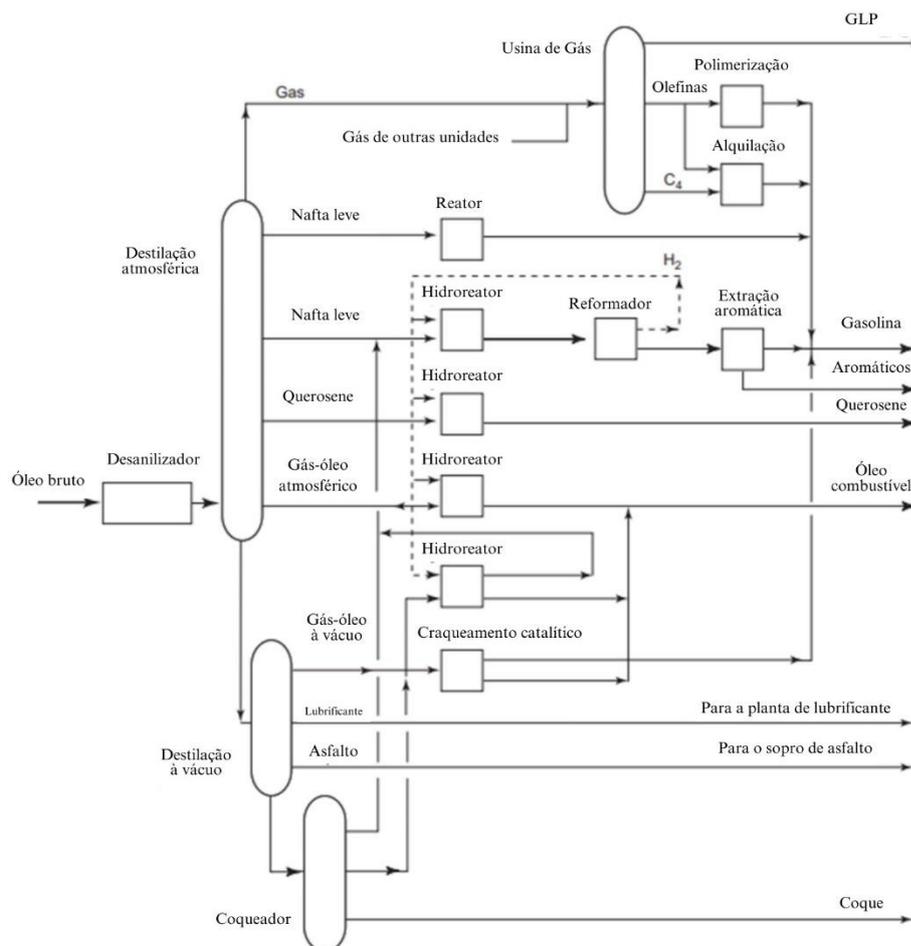


Fonte: (ANP, 2022)

Quando confirmada a localização, finda-se o estudo e inicia-se a etapa seguinte, a perfuração, que acontece através de sondas que perfuram as rochas lentamente, gradativamente e em fases, enquanto os fragmentos gerados são removidos continuamente por um fluido de perfuração ou lama (Adjei, 2021; Thoma et al., 2001). Após essa etapa, a extração em si ocorre, podendo ocorrer de maneira natural ou artificial, já que, caso os fluidos não necessitem de nenhuma energia externa, além da natural do poço, para chegar à superfície, são considerados poços de surgência natural e, caso haja a necessidade de aplicar uma energia externa para que os fluidos atinjam a superfície, temos um poço de surgência artificial (Falsafi et al., 2020; S. S. da S. Martins et al., 2015).

A partir desse processo, o petróleo está pronto para ser transportado por navios petroleiros ou oleodutos até as refinarias onde as frações de interesse serão separadas e devidamente purificadas como pode ser visto na Figura 2. O processo de refino inicialmente ocorre com a dessalinização e aquecimento da amostra bruta, que passa para os fracionadores onde apenas por diferença no ponto de ebulição (em um primeiro momento) serão separadas as frações fazendo com que as mais leves acendam, enquanto as mais pesadas se concentrem mais para baixo (ANP, 2022; Olsen, 2014). Ao longo de toda cadeia produtiva, diversos resíduos são gerados em quantidade e concentrações distintas, dentre esses o gerado em maior quantidade e ainda na fase inicial é a AP sendo o mais significativo e também o que mais demanda atenção e tratamento, uma vez que se deve seguir as normas para liberação dele em alto mar ou para entrar novamente em processo (Adjei, 2021; Falsafi et al., 2020; Thoma et al., 2001).

Figura. 2. Processo de purificação de petróleo bruto para obtenção de combustíveis.



Fonte: Aitani (2004).

3.2 Água Produzida

A AP é a linha de maior fluxo de resíduos gerada nas indústrias de petróleo e gás, pois ela é encontrada nas mesmas formações que o petróleo e o gás e durante o processo de extração como visto na Figura 3, e é trazida juntamente a superfície com os produtos de interesse (Gustavo et al., 2016; Jiménez et al., 2018). Ela contém alguns produtos químicos característicos da formação de onde foi extraída e, por depender da localização geográfica, apresenta propriedades físico-químicas e volume variando consideravelmente (Arshad et al., 2024; Clark & Veil, 2009; dos Santos et al., 2014; Stewart & Arnold, 2011). Além de ser o maior resíduo gerado pela exploração petrolífera também é um dos quesitos analisados para determinar o fechamento de um poço, uma vez que com o passar do tempo o volume de AP aumenta de maneira inversamente proporcional a produção de petróleo, então quando o custo de gestão da AP excede o lucro da venda de petróleo, encerram-se as operações (Fakhru'l-Razi et al., 2009; Klismann et al., 2012; Y. Zhou et al., 2024a).

Figura. 3. Exemplo de reservatório petrolífero contendo as frações de gás, óleo e água.



Fonte: Igunnu & Chen (2014).

Embora seja de composição variável, pode-se elencar alguns compostos gerais que formam a AP, tais como óleos (livres, emulsionados e solúveis, como BTEX e fenóis) óleos, minerais dissolvidos, compostos químicos residuais e sólidos residuais da produção, gases dissolvidos e microrganismos (Bader, 2007). Além disso, alguns compostos específicos possuem parâmetros difundidos e aceitos mundialmente (Fakhru'l-Razi et al., 2009), como pode ser visto na Tabela 1. Onde é possível observar mais uma vez a complexidade do efluente e a presença, além dos compostos já citados, de hidrocarbonetos de petróleo, íons de metais potencialmente tóxicos e produtos químicos usados para o tratamento de substâncias potencialmente tóxicas (Clark & Veil, 2009; Fakhru'l-Razi et al., 2009; Igunnu & Chen, 2014).

Os efeitos ambientais advindos dessa gama de contaminantes podem ser os mais diversos e de variado alcance. A grande diversidade de compostos presente na AP torna a escolha de tratamento ainda mais complexa, pois deve-se atentar para que o método escolhido seja capaz de remover o maior número de contaminantes utilizando apenas um processo (Motta et al., 2013; Neff et al., 2011). Um dos contaminantes ao qual deve-se ter cuidado especial é o fenol, uma vez que é altamente tóxico e nocivo aos seres vivos mesmo em baixas concentrações e por isso requer-se técnicas de tratamento especializadas e sensíveis a qualquer concentração encontrada (Nasiri & Jafari, 2017; Ozgun et al., 2013; Tibbetts et al., 1992).

Tabela 1. Parâmetros mundiais de AP

Parâmetro	Valores	Elemento	Valores (mg L⁻¹)
Densidade (kg m³)	1014-1140	Cálcio	13-25800
Tensão superficial (dynes/cm)	43-78	Sódio	132-97000
TOC (mg L⁻¹)	0-1500	Potássio	24-4300
COD (mg L⁻¹)	1220	Magnésio	8-6000
TSS (mg L⁻¹)	1.2-1000	Ferro	<0.1-100
pH	4.3-10	Alumínio	310-410
Óleo total (IR; mg L⁻¹)	2-565	Boro	5-95
Volatilidade (BTX; mg L⁻¹)	0.39-35	Bário	1.3-650
Base/neutros (mg L⁻¹)	<140	Cádmio	<0.002-0.2
Óleo total não volátil e graxa por GC/MS (µg L⁻¹)	275	Cromo	0.02-1.1
Cloreto (mg L⁻¹)	80-200.000	Cobre	<0.002-1.5
Bicarbonato (mg L⁻¹)	77-3990	Lítio	3-50
Sulfato (mg L⁻¹)	<2-1650	Manganês	0.004-175
Nitrogênio Amoniacal (mg L⁻¹)	10-300	Chumbo	0.002-8.8
Sulfato (mg L⁻¹)	10	Estrôncio	0.02-1000
Polaridade total (mg L⁻¹)	9.7-600	Titânio	<0.01-0.7
Ácidos Graxos (mg L⁻¹)	<1-63	Zinco	0.01-35
Fenol (mg L⁻¹)	0.009-23	Arsênio	<0.005-0.3
Ácidos graxos voláteis (mg L⁻¹)	2-4900	Mercúrio	<0.001-0.002
		Ouro	<0.001-0.15
		Berílio	<0.001-0.004

Fonte: Adaptada de Fakhru'l-Razi et al. (2009).

3.2.1. Compostos fenólicos

Os compostos fenólicos são substâncias amplamente distribuídas na natureza, fazendo parte dos constituintes de uma variedade de vegetais, frutas e produtos industrializados, além disso são moléculas que possuem um ou mais grupos hidroxilas ligados a um anel aromático, podendo apresentar grupos substituintes, como carboxilas, metoxilas e outras estruturas cíclicas não-aromáticas (Lordêlo et al., 2010; Nychas, 1995; Y. Zhou et al., 2024b).

A toxicidade desses compostos é diretamente associada/relacionada com dois processos principais, primeiro a toxicidade não especificada relacionada com hidrofobicidade do composto individual e segundo a formação de espécies relativas (Hansch et al., 2000). Tais processos são verificados até mesmo quando o fenol está presente em baixas concentrações, que é justamente o caso dos compostos impregnados na AP.(M. Chen et al., 2013; M. Zhou et al., 2017). Além dos malefícios a saúde humana, são diversos os efeitos do fenol no meio ambiente, uma vez que a ação potencialmente tóxica do fenol está sempre associada com a perda da integridade da membrana citoplasmática que resulta na interrupção da transdução de energia, perturbação da barreira da membrana e funções relacionadas e subsequente morte celular, além de influenciar as propriedades organoléticas de peixes e também se biocumular e interferir em funções vitais celulares tanto no metabolismo, quanto na transferência de nutrientes intra e extracelulares, afetando os processos de absorção e digestão aeróbica e anaeróbica da flora e fauna marinha (Abd Gami et al., 2014b; Adak et al., 2006; Carlos Leite et al., 2012; Guerra, 2000; Lu et al., 2024; Wasi et al., 2013).

3.3 REUSO DA ÁGUA E TRATAMENTOS

A Unesco prevê para 2050 que a população mundial atingirá a marca de 10 bilhões de habitantes e caso se mantenha a situação atual do abastecimento e distribuição de água, a previsão é de que 70% dos habitantes do planeta enfrentarão deficiências no suprimento de água e ainda que um quarto viverá em situação de escassez (Christofidis, 2003; Unesco et al., 2015). Ao acompanhar tal situação e tendo consciência que a crise do meio ambiente está se intensificando e vem despertando a atenção de diversos países, levantando discussões a nível global (Matos & dos Santos, 2018; Oliveira Neto et al., 2021), é necessário que se busque cada vez mais tecnologias limpas e dentro destas, uma das quais vem se mostrando mais eficaz é o reuso da água, sendo uma alternativa viável tanto para indústrias como para o uso doméstico (Guleria et al., 2024; Mota de Oliveira et al., 2013; Rich et al., 2023).

No que se refere a responsabilidade das indústrias, além de buscarem mitigar desperdícios em seus processos produtivos, cabe a elas também, controlarem rigorosamente o lançamento de efluentes em corpos hídricos. Para tal, necessitam seguir rigorosamente o estabelecido pela Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente CONAMA 430/11, que dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural, e dá outras providências.

Dando enfoque a indústria de petróleo e gás e nas opções viáveis para alcançar os padrões de lançamento de efluentes exigidos, traz-se a Tabela 2, onde comprova-se que podem ser utilizados os mais diversos métodos para o tratamento de efluentes.

Tabela 2. Metodologias de remoção de diferentes contaminantes presentes em AP e alguns parâmetros importantes para lançamentos em corpos hídricos.

Legislação CONAMA		
Parâmetros	Valores máximos	
Fenóis totais	0,5 mg L ⁻¹	
Tolueno	1,2 mg L ⁻¹	
Xileno	1,6 mg L ⁻¹	
pH	5-9	
Processos usados para tratamento de AP		
Processo	Contaminante	Referência
Foto-Fenton	Hidrocarbonetos	(D. N. Silva et al., 2009)
Microfiltração	Óleo e graxas	(Carmo et al., 2017)
Oxidação química	Hidrocarbonetos	(Shokrollahzadeh et al., 2012)
Separação por membranas	Óleo	(Motta et al., 2013)
	Carbono Orgânico total (TOC)	(Khader et al., 2022)
Adsorção	Metais potencialmente tóxicos	(Gustavo et al., 2016)

Fonte: a autora.

3.3.1 Adsorção

Dentre os processos que são utilizados para tratamento de AP, a adsorção vem se destacando por se tratar de um método com melhor custo-benefício, fácil implementação e que possibilita a remoção de diversos compostos presentes no efluente. A adsorção, apontada como uma operação unitária, consiste na transferência de massa do tipo sólido-fluido, na qual as moléculas contidas em uma fase fluída, isto é, líquida ou gasosa, são transferidas para a superfície de uma fase sólida, em que se acumulam (Ruthven, 1984a). Este fenômeno é efeito das interações das forças de superfície dos grupos funcionais ao longo da superfície do adsorvente. Conforme a superfície de contato do adsorvente se amplia, verifica-se um aumento proporcional na eficiência do processo, principalmente

quando a porosidade do material é significativa, ocasionando o crescimento considerável na capacidade de adsorção do sólido (Rouquerol et al., 1999).

Este tratamento é identificado por suas características de viabilidade econômica, simplicidade de projeto, consumação reduzida de energia, facilidade de operação, flexibilidade, custo operacional reduzido e grande eficiência. Além disso, oferece a vantagem de permitir a utilização de uma variedade de materiais como adsorventes, os quais podem ser regenerados e reutilizados posteriormente (Bonilla-Petriciolet et al., 2019; Dotto et al., 2016; Xu et al., 2016).

O processo de adsorção é desencadeado pela existência de forças desequilibradas na superfície do sólido, que exerce uma atração com as moléculas do contaminante por um determinado momento (Ruthven, 1984b). A intensidade dessas forças atrativas é influenciada por uma série de fatores, como a natureza do adsorbato, sendo pela sua acidez ou basicidade, polaridade, solubilidade ou tamanho da molécula; pela natureza e aspectos de superfície do adsorvente como a área superficial, grupos funcionais existentes, porosidade; as condições operacionais; e a interação entre adsorvente e adsorbato (Ibrahim et al., 2023; Ruthven, 1984b).

A técnica de adsorção dependendo da natureza das forças predominantes no processo, pode ser classificada como física ou química. Na adsorção física, também conhecida como fisissorção, acontecem interações eletrostáticas relativamente fracas em meio a superfície do adsorbato e do adsorvente devido às forças de atração de van der Waals (Ruthven, 1984a). Sendo assim, é conhecida como um processo reversível e passível de investigação referente a formação de multicamadas, devido à presença de mais de uma camada de adsorbato existente na extensão do adsorvente, as quais liberam uma baixa parcela de energia, sendo a variação de entalpia menor que 40 kJ mol^{-1} . A adsorção de interações químicas, também conhecida como quimiossorção, relaciona-se a transferência de elétrons entre as moléculas de adsorbato e a superfície do material adsorvente, que resultam em ligações químicas. Por este motivo, o processo é diferenciado pela irreversibilidade e formação de uma monocamada, capaz de liberar uma quantidade significativa de energia, tendo uma variação de entalpia de 40 a 800 kJ mol^{-1} (Kushwaha et al., 2010; Ontiveros-Rosales et al., 2022; Rouquerol et al., 1999; Ruthven, 1984a; Tripathi & Rawat Ranjan, 2015).

A adsorção em batelada, também conhecida como lote ou descontínua, é realizada em recipientes que possuem um volume específico de efluente e uma dose precisa de adsorvente em agitação constante, até que o equilíbrio do processo seja alcançado. Nesse sistema em lote são investigadas comumente as condições cinéticas, de equilíbrio e o

comportamento termodinâmico (Bonilla-Petriciolet et al., 2019). A remoção (R, %, Eq. 1) e a capacidade de adsorção (q_t , mg g^{-1} , Eq. 2), em qualquer tempo ou no equilíbrio, são quantificadas através do balanço de massa macroscópico no recipiente agitado, conforme as equações a seguir.

$$R = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) 100\% \quad (1)$$

$$q_t = \left(\frac{C_0 - C_t}{m} \right) V \quad (2)$$

Sendo: C_0 , e C_t , a concentração do poluente no início e no tempo de coleta t (min), respectivamente (mg L^{-1}); V é o corresponde ao volume do poluente (L); e m é a massa de adsorvente utilizada no experimento (g).

3.3.1.1 Cinética de adsorção

A análise cinética é essencial para execução do tratamento com adsorção ao oferecer informações com relação à possibilidade da aplicação do adsorvente escolhido e analisar as interações que ocorrem na interface sólido-líquido. Por meio dela, é possível determinar o tempo necessário para o processo entrar em equilíbrio, a taxa de adsorção e os parâmetros de transferência de massa, os quais comprovam a eficiência do tratamento na remoção de contaminantes (Kothavale et al., 2023).

O perfil cinético é avaliado por meio de curvas experimentais de capacidade de adsorção ajustadas em função do tempo de contato (t , min). Os modelos PPO e PSO são alguns exemplos largamente adotados em trabalhos que abordam a temática de adsorção, em especial o tratamento de soluções aquosas (Bonilla-Petriciolet et al., 2019). Na Eq. 3, é demonstrado o modelo cinético PPO que possibilita analisar o cenário do gradiente de concentração entre a superfície do adsorvente e o adsorbato que possibilita a adsorção (Lagergren, 1899). Já na Eq. 4, consta o modelo cinético PSO que abrange na equação os coeficientes tanto externos quanto internos de transferência de massa (Ho & McKay, 1998).

$$q_t = q_{e1}(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

$$q_t = \frac{t}{\left(\frac{1}{k_2 q_{e2}^2} \right) + \left(\frac{1}{q_{e2}} \right)} \quad (4)$$

Onde q_t é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente no tempo t (mg g^{-1}), q_e a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}), k_f a constante da taxa de Pseudo Primeira Ordem (h^{-1}), t o tempo de contato (min), k_2 a constante de Pseudo Segunda Ordem (g (mg h)^{-1}), q_2 capacidade de adsorção estimadas pelos modelos (mg g^{-1}).

3.3.1.2 Isotermas de adsorção

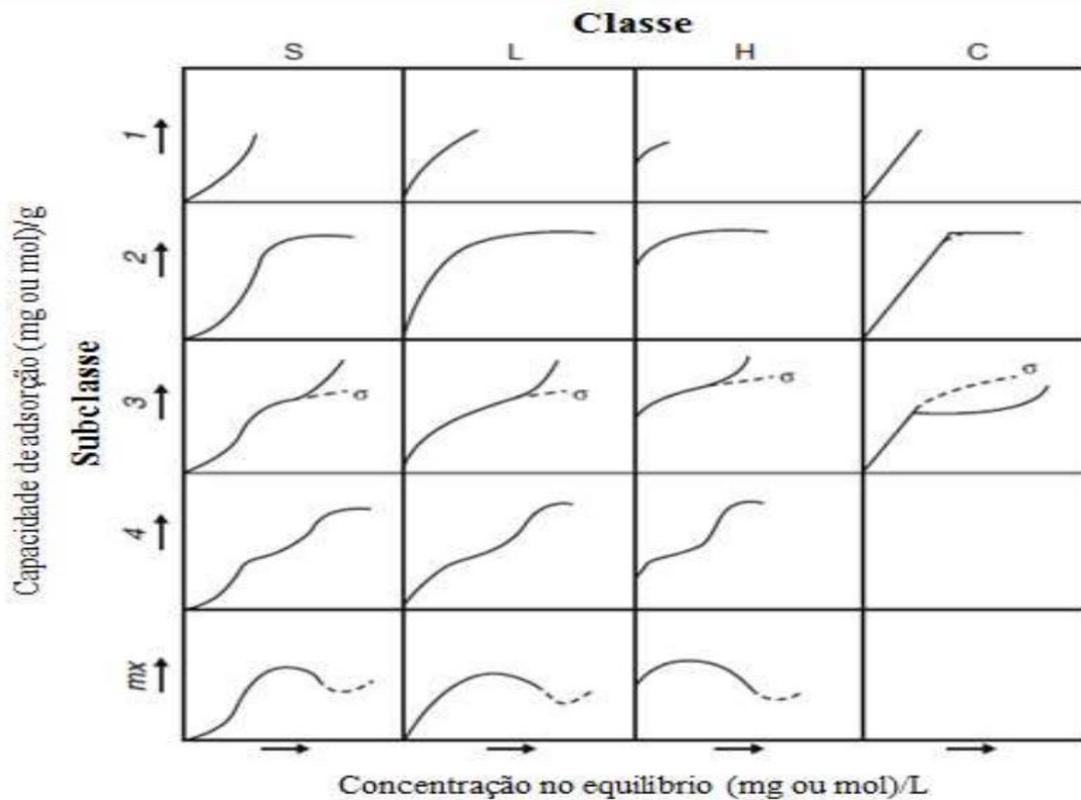
O estudo de equilíbrio do processo adsorptivo gera dados fundamentais para o tratamento que resultam na confecção das curvas de isoterma de adsorção, as quais demonstram a quantidade de adsorbato adsorvido no equilíbrio em função da concentração do adsorbato em fase líquida também no equilíbrio, a uma dada temperatura. Sendo possível, investigar os diversos comportamentos que podem ser apresentados, entender os dados sobre o mecanismo de adsorção e sua forma, analisar a capacidade máxima de adsorção do adsorvente (q_e , mg g^{-1}) em função da concentração do adsorbato na fase líquida no equilíbrio (C_e , mg L^{-1}) e determinar através desses dados os parâmetros termodinâmicos do sistema nas condições operacionais adotadas (Bonilla-Petriciolet et al., 2019; Bonilla-Petriciolet et al., 2017a; Piccin et al., 2017).

As isotermas de adsorção são passíveis de categorização, em quatro principais classes (S, L, H e C) com base na inclinação inicial das curvas, e subclasses (1, 2, 3 e 4) conforme as formas superiores das curvas e alterações de inclinação, conforme Figura 5. Entre as classes têm-se a S (forma sigmoidal); L (tipo Langmuir); H (alta afinidade); e C (constante de partição), já as subclasses são expressas de forma numérica (Giles et al., 1960).

Os dados experimentais das isotermas de adsorção são ajustados a inúmeros modelos matemáticos propostos pela literatura, em especial Freundlich (Freundlich, 1906), Sips (Sips, 1948), Redlich-Peterson (Redlich & Peterson, 1959) e Radke-Prausnitz (Radke & Prausnitz, 1972), são algum deles que descrevem os dados de equilíbrio de adsorção, mostrando a correlação mais adequada para a curva de equilíbrio. O modelo de Freundlich, representado pela Equação 5, supõem que o adsorvente é heterogêneo e aplica distribuição exponencial para caracterizar os inúmeros tipos de sítios de adsorção que apresentam distintas energias adsorptivas (Freundlich, 1906). O modelo de Sips, demonstrado na Equação 6, foi elaborado para identificar e solucionar o problema do aumento ininterrupto da quantidade adsorptiva conforme a concentração cresce. Nas concentrações baixas, a adsorção se reduz à isoterma de Freundlich, mas em altas concentrações de adsorbato, presume uma capacidade de adsorção em monocamada

(Sips, 1948). O modelo de Redlich-Peterson, apresentado na Equação 7, foi desenvolvido para representar o equilíbrio de adsorção em uma faixa extensa de concentração, passível de ser empregado em soluções homogêneas ou heterogêneas, em virtude da sua versatilidade (Piccin et al., 2011). O modelo Radke-Prausnitz, representado na Equação 8, é geralmente bem prevista devido aos elevados valores de raiz do erro quadrático médio residual (RMSE) e o teste do qui-quadrado (Vijayaraghavan et al., 2006).

Figura. 4. Comportamento característico esperado para cada tipo de isoterma.



Fonte: Adaptado de (Giles et al., 1960).

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{nF}} \quad (5)$$

$$q_e = \frac{q_m K_s C_e^{\frac{1}{nS}}}{1 + K_s C_e^{\frac{1}{nS}}} \quad (6)$$

$$q_e = \frac{q_m (K_g C_e)^{nL}}{1 + (K_g C_e)^{nL}} \quad (7)$$

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + (a C_e^b)} \quad (8)$$

$$q_e = \frac{q_m K_{RP} C_e}{1 + K_{RP} C_e^{m_{RP}}} \quad (9)$$

Sendo q_m a capacidade adsortiva máxima ($mg\ g^{-1}$), C_e a concentração do adsorvato no equilíbrio ($mg\ L^{-1}$), k_f a constante de Freundlich ($(mg\ g^{-1})(mg\ L^{-1})^{-1/n_F}$), n_F o expoente de Freundlich ($-$), k_S é a constante de equilíbrio de adsorção de Sips ($mg\ L^{-1}$)⁻¹, n_S é o expoente de Sips ($-$), k_g a constante de equilíbrio de Liu ($L\ mg^{-1}$), n_L expoente da equação de Liu ($-$), k_R , a e b as constantes de Redlich-Peterson (com $0 \geq b \leq 1$), k_{RP} é a constante Radke-Prausnitz ($mg\ g^{-1}$) e m_{RP} o coeficiente de Radke-Prausnitz ($-$).

3.3.1.3 Termodinâmica de adsorção

A obtenção dos parâmetros isotérmicos de equilíbrio, definidos em diversas concentrações e temperaturas, permite realizar uma análise da termodinâmica de adsorção e assim, ser possível identificar a espontaneidade e a natureza (exotérmico ou endotérmico) do processo (Bonilla-Petriciolet et al., 2017a; Elwakeel, 2009; Y. Liu, 2009; Rápó & Tonk, 2021). Os parâmetros termodinâmicos que descrevem o processo de adsorção, são: variação de energia livre de Gibbs padrão (ΔG° , $kJ\ mol^{-1}$) que está diretamente associada à espontaneidade da adsorção ($\Delta G^\circ < 0$, o processo é espontâneo e favorável; e $\Delta G^\circ > 0$, o processo é desfavorável e não espontâneo); variação na entalpia padrão (ΔH° , $kJ\ mol^{-1}$) que analisa o conteúdo de calor do sistema ($\Delta H^\circ < 0$, o processo é exotérmico, assim que acontece liberação de calor; e $\Delta H^\circ > 0$, o processo é endotérmico, quando ocorre a absorção de calor); e variação de entropia padrão (ΔS° , $kJ\ mol^{-1}\ K^{-1}$) que estuda a desordem do sistema ($\Delta S^\circ > 0$, significa um acréscimo na aleatoriedade do sistema; e $\Delta S^\circ < 0$, demonstra uma redução na aleatoriedade do sistema, devido as interações entre adsorvente e adsorbato) (Bonilla-Petriciolet et al., 2017a; Hussain et al., 2012; Ruthven, 1984a; Tran et al., 2021; Yoon et al., 2014).

Com relação a magnitude dos dados de ΔH° , é possível determinar o tipo de adsorção que ocorre no sistema, podendo ser: fisissorção, em que há energias baixas (inferior a $40\ kJ\ mol^{-1}$) e quimissorção, nas altas energias (40 a $800\ kJ\ mol^{-1}$) (Tran et al., 2021). Segundo os princípios da termodinâmica, a energia livre de Gibbs padrão (Eq.10) é determinada pela subtração entre a variação na entalpia padrão e a variação de entropia padrão, em ambiente a temperatura constante. Logo, aplicando o conceito anterior em conjunto da Equação 9, os parâmetros termodinâmicos ΔH° (Eq.11) e ΔS° (Eq.13) são determinados através do ajuste dos coeficientes angular e linear, estabelecidos pela

linearização da equação de Van't Hoff, onde têm-se $\ln(K_e)$ (obtido pela Eq.12) versus $1/T$ na Equação 11 (Nassar, 2012).

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

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

$$K_e = \frac{k M_M \gamma^M}{\gamma} \quad (12)$$

$$\ln(K_e) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (13)$$

Sendo: T, a temperatura (K); R, a constante universal dos gases ($8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$); e k_e , a constante de equilíbrio termodinâmico (adimensional), que é obtido pela adimensionalização do modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais; k, o parâmetro constante do ajuste isotérmico mais adequado (L mg^{-1}); M_M , a massa molecular do adsorbato (g mol^{-1}); γ^M , o coeficiente de adsorbato em solução (adimensional, assumindo $\gamma^M = 1$); e γ , o coeficiente unitário de atividade do adsorbato (mol L^{-1}).

3.3.1.4 Materiais adsorventes e regeneração

O processo de regeneração térmica por dessorção tem como objetivo realizar uma adsorção reversível devido a transferência de compostos adsorvidos, onde o adsorbato presente na superfície do adsorvente pode ser dessorvido, liberando os sítios ativos no material. Este método tem como vantagens, a facilidade e a rapidez na aplicação, a viabilidade de recuperar compostos de interesse e a grande eficiência de regeneração do adsorvente (Genethliou et al., 2022). A regeneração térmica de adsorventes vem sendo frequentemente adotada para AC, e quando bem-sucedida no adsorvente, este método ecológico que não depende da aplicação de produtos químicos confirma paralelamente a sustentabilidade ambiental no tratamento via adsorção (Dutta et al., 2019; Guo et al., 2020).

3.4 ADSORVENTES DE RESÍDUOS

Com o progresso tecnológico, há um aumento na procura por materiais adsorventes com baixo custo e alta disponibilidade, alta capacidade de adsorção, elevada eficiência, características texturais e físico-químicas apropriadas, cinética rápida e

potencial de regeneração e reutilização (Dotto & McKay, 2020). Visto que o tratamento via adsorção da AP de petróleo vem ganhando destaque, busca-se aplicar a melhoria contínua dos métodos de produção de adsorventes incluindo soluções práticas que podem ser aplicadas em todo o mundo. Na Tabela 3 consta a compilação de alguns materiais que foram utilizados e avaliados pra literatura como adsorventes na remoção de fenol de AP de petróleo.

Tabela 3. Bibliografias que também investigaram a adsorção de fenol dissolvido em AP.

Material adsorvente	Q_e (mg g⁻¹)	Referência
Óxido de grafeno duplamente funcionalizado incorporado na matriz de biopolímero de alginato	111,1	Arshad et al. (2020)
<i>Phragmites australis</i> (Bioadsorção)	374,9	Shahawy et al. (2021)
AC granular	63,0	El-Naas; Alhaija; Al-Zuhair, (2017)
AC do caroço da tâmara	262,3	El-Naas; Al-Zuhair; Alhaija, (2010)

Fonte: Elaborado pela autora, 2024.

Contudo, o emprego do AC permanece como um dos mais adequados, sobretudo ao ponderar que inúmeros resíduos locais são fáceis de serem tratados e transformados em AC. Assim, a aplicação da casca de arroz como matéria-prima na produção de AC é uma opção amplamente atrativa devido a possibilidade de agregar um valor econômico a um resíduo, sendo de baixo custo, elevada disponibilidade, alta capacidade de adsorção e passível de regeneração e reutilização (Luo et al., 2019).

3.4.1 Carvão de produção biogênica de sílica

A produção de sílica biogênica é um processo no qual obtêm-se a sílica a partir da queima de resíduos agroindustriais (sabugo de milho/trigo/cevada, bagaço de cana, casca de arroz, entre outros). Esses resíduos possuem em sua composição o acúmulo de silício (Si) e ao passarem pelo processo em que viram cinzas liberam esse composto, o qual entrará em contato com determinado reagente formando o silicato de sódio (Na_2SiO_3) do qual será obtida a sílica amorfa e biogênica (Goortani et al., 2006). Durante esse processo, após a reação que resulta no Na_2SiO_3 , ocorre a etapa de recuperação de carbono (C) que é o subproduto de maior interesse e volume gerado desse processo. Esse C recuperado é

denominado de AC proveniente de produção biogênica de sílica, o qual apresenta características favoráveis aos processos de tratamentos de águas e efluentes.

Dentre os resíduos citados, 2 deles destacam-se por apresentarem teor elevado de Na_2SiO_3 , sendo eles o arroz e o bagaço da cana (Goortani et al., 2006). É o primeiro que tem mais utilização como fonte de obtenção da sílica biogênica, devido a grande quantidade desse silício disponível na palha, na casca e nas cinzas desses resíduos agroindustriais (Zou & Yang, 2019). Por se tratar de um resíduo abundante mundialmente, principalmente no Rio Grande do Sul (RS) que é o principal produtor nacional de arroz, é de suma importância que sejam escolhidas as melhores destinações para ele. Outra vantagem do uso de AC obtido da produção de sílica biogênica é que o resíduo é intrinsecamente carbonizado durante a obtenção do produto desejado, a sílica, portanto, é um custo totalmente pago pelo produto, ou seja, o processo em si será realizado com um carvão obtido como subproduto/resíduo de baixo valor agregado (pois o maior custo que incide sob ele, não tem ligação com a adsorção) e para tratar outro resíduo de larga escala.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. REAGENTES E PRODUTOS QUÍMICOS UTILIZADOS

Ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH) na forma de soluções padronizadas de 1 mol L^{-1} foram utilizados para modificar o adsorvente (CA-SodSi bruto) e produzir o carvão ativado modificado (CAM). Para facilitar a caracterização do material, soluções padronizadas a uma concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foram preparadas para carbonato de sódio (Na_2CO_3) e bicarbonato de sódio (NaHCO_3), juntamente com NaOH e HCl na mesma concentração, diluídos em água destilada (DI) obtida a partir das soluções padronizadas de 1 mol L^{-1} . Soluções de hidrogenoftalato de potássio ($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$), ácido sulfúrico (H_2SO_4), fenolftaleína, laranja de metila e vermelho de metila também foram preparadas para garantir a padronização dos reagentes.

Para determinar as condições de trabalho ideais para o tratamento da água produzida em campo, fornecida pelo Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo (PRH-ANP/MCT N°. 52.1), uma solução sintética e concentrada de fenol ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$, pureza 99%, CAS 108-95-2, Neon Comercial, Brasil) foi preparada e utilizada como fonte para diluição com DI para atingir as concentrações de trabalho desejadas.

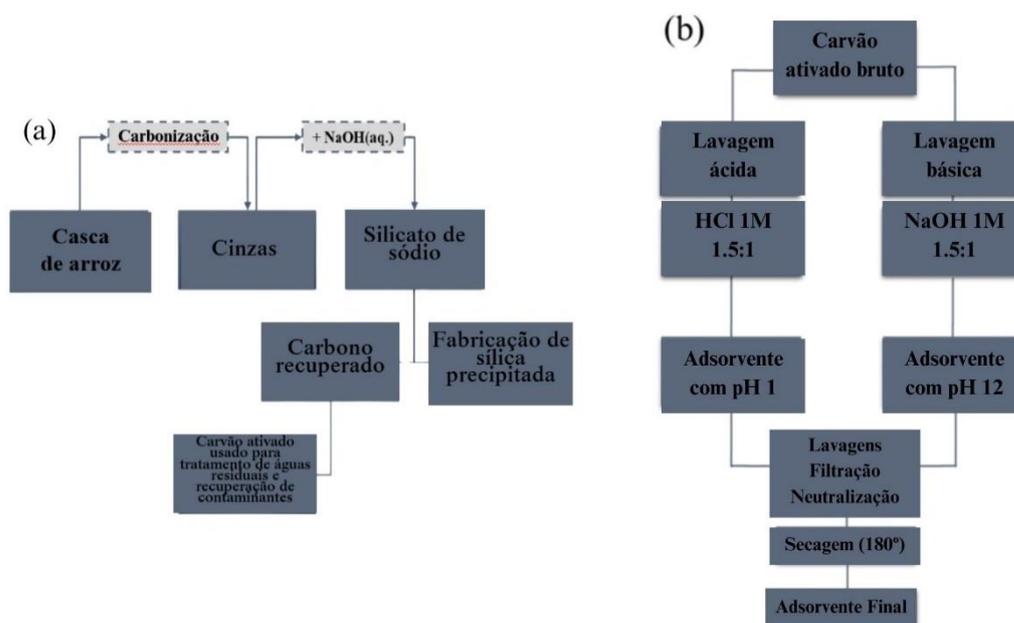
4.2. PURIFICAÇÃO E MODIFICAÇÕES DO ADSORVENTE

O material investigado como adsorvente para este estudo foi fornecido pela empresa Oryzasil (Itaqui, Rio Grande do Sul, Brasil). O resíduo é considerado um subproduto de baixo valor do processo de extração de sílica pela rota verde empregada pela empresa, onde o precursor utilizado é a casca de arroz. O processo é conduzido de acordo com o diagrama apresentado na Figura 5a, destacando o motivo pelo qual o carvão ativado fica impregnado com silicato de sódio (Na_2SiO_3), um contaminante que precisa ser removido do material por ser prejudicial ao processo de adsorção.

Para eliminar o Na_2SiO_3 , implementou-se uma abordagem de modificação ácido-base, envolvendo múltiplas etapas de lavagem descritas no fluxograma da Figura 5b. Para iniciar a modificação, o adsorvente foi submetido à agitação contínua a 160 rpm por um período de 1 hora na presença de HCl 1M, mantendo uma proporção de 1,5:1. Após o tempo prescrito, o material foi submetido à filtração e lavagem repetitiva com água destilada até atingir pH neutro. O procedimento foi reiterado utilizando NaOH 1M para

garantir a remoção completa de quaisquer contaminantes remanescentes na amostra. Posteriormente, a amostra foi submetida a nova lavagem com água destilada até a neutralização do pH, antes de ser seca em estufa a 180°.

Figura 5. (a) Diagrama representando a produção de sílica pela rota verde utilizada pela empresa; (b) Fluxograma das principais etapas utilizadas para a modificação do resíduo empregado



A metodologia proposta visa melhorar as propriedades do material que influenciam diretamente os resultados obtidos no processo de adsorção. Através do uso de ácidos e bases fortes, promove-se a remoção do silicato de sódio, liberando assim espaços na superfície do material para a adsorção. Isso resulta em melhorias significativas em propriedades como área superficial e volume de poros, além da introdução de um grande número de grupos funcionais ácidos e básicos na estrutura do material. Esses grupos funcionais irão favorecer a interação entre o sólido e a solução, e consequentemente, a remoção do contaminante em estudo (ARAKAWA et al., 2015; Nwabanne et al., 2022).

4.3. CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

A primeira análise para caracterizar o adsorvente e sua influência no processo proposto foi realizada empregando a técnica de Difração de Raios X (XRD, do inglês *X-Ray Diffraction*), a qual é a principal opção para explorar a estrutura periódica dos

materiais. A XRD fornece dados sobre o amorfismo, distribuição de domínios amorfos, bem como estrutura e morfologia da superfície. Esses aspectos, especialmente a estrutura e morfologia da superfície, podem impactar diretamente o processo de adsorção (Bilardo et al., 2022; Cheng et al., 2024). Neste estudo, foi utilizado um equipamento Rigaku (Modelo: Miniflex 300, Japão). O instrumento utilizou radiação Cu K α ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$) com uma fonte de energia ajustada em 30 kV e 10 mA. A análise foi realizada no modo passo a passo, com uma velocidade de varredura de 0,5 s e um passo de varredura de 0,03°, cobrindo ângulos que variam de 5 a 100°. Este método de caracterização fornece informações valiosas sobre a cristalinidade da estrutura do adsorvente.

A análise por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR, do inglês *Fourier-Transform Infrared*) foi realizada para identificar os grupos funcionais presentes no adsorvente. Conhecer a composição do material permite determinar tendências de afinidade, possibilitando, assim, a seleção direcionada de adsorvatos [41]. A análise foi realizada utilizando um espectrômetro Shimadzu (Modelo: IR Prestige 21, Japão) para identificar os grupos funcionais do adsorvente. O equipamento utilizou o método de pastilha de KBr em transmitância direta, realizando 45 varreduras na faixa entre 400 e 4500 cm^{-1} com uma resolução de 2 cm^{-1} .

Para analisar a influência da temperatura no material, foram realizadas análises termogravimétricas com Calorimetria Exploratória Diferencial (TGA/DSC, do inglês *Thermogravimetric analysis/Differential scanning calorimetry*), permitindo a determinação do comportamento do adsorvente quando exposto a diferentes condições de temperatura e os efeitos nos ensaios cinéticos e no processo de adsorção como um todo (Coats & Redfern, 1963). O comportamento de degradação térmica do material foi determinado por TGA/DSC, onde a análise cobriu a faixa de temperatura de 298,1/5 a 1073,15 K em cadinho de alumina, empregando uma taxa de aquecimento de 0,5 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e conduzida na ausência de fluxo de gás.

Para a caracterização morfológica da superfície do adsorvente, visando compreender a disponibilidade de sítios para adsorção, bem como a seletividade do material e sua interação com o meio através de melhor visualização do tamanho de partícula, distribuição de poros e composição química do material (Al Kausor et al., 2022; Forse et al., 2020; Mohammadkhani et al., 2019; Wen et al., 2019), foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (SEM, do inglês *scanning electron microscopy*) (Jeol, modelo: JSM6060, Japão). O equipamento estava equipado com um módulo de espectroscopia por dispersão de energia (EDS, do inglês *energy dispersive spectroscopy*) para determinação da composição elementar por mapeamento de espécies químicas.

Para determinar uma das propriedades mais importantes do material, foi realizada a análise de isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, obtendo-se dados sobre área superficial, volume de poros e distribuição de poros. Essas informações são essenciais para a compreensão do funcionamento do adsorvente, pois revelam a disponibilidade de espaços e a seletividade do material, indicando se e como as moléculas do adsorvato terão boa interação com o material, ou seja, se o processo de adsorção será realmente viável (Al Kausor et al., 2022; Forse et al., 2020; Mohammadkhani et al., 2019; Wen et al., 2019). Portanto, a determinação da área superficial, do volume de poros e da distribuição de tamanho foi realizada por meio de fisissorção estática de nitrogênio gasoso (5.0 analítico) em um instrumento ASAP 2020 (Analisador de Área Superficial e Porosidade) da Micromeritics/USA a uma temperatura de 77,3 K. As isotermas foram obtidas nessa temperatura e os cálculos realizados utilizando o software do equipamento com os métodos BET e BJH.

Para investigar as cargas superficiais do material, que influenciam diretamente a interação entre sólido e solução e, conseqüentemente, as atrações eletrostáticas entre partículas, foi determinado o pH no ponto de carga zero (pH_{PZC}). Com base nisso, também é possível avaliar a favorabilidade do processo de adsorção, onde o aumento dessas forças atrativas afeta positivamente a eficiência obtida (Fungaro, 2011; Rashid et al., 2021). O presente estudo utilizou o método de 11 pontos, proposto por Hiemstra et al., 1989 e (Robles & Regalbuto, 2004), onde foram empregados onze frascos Erlenmeyer contendo soluções ajustadas a diferentes valores de pH (variando de 1 a 11) e submetidas à agitação constante a 160 rpm por 24 horas. Após o teste, as alíquotas relevantes foram filtradas e analisadas por espectrofotômetro Ultravioleta-Visível (UV-Vis) (Shimadzu, Modelo: UVmini-1240, Japão) para determinar a necessidade de interferência de pH durante os testes em efluente sintético (SE).

As últimas análises de caracterização referem-se à titulação de Boehm (TB), a qual permite um entendimento mais profundo da determinação de grupos funcionais presentes no material, possibilitando melhor compreensão da interação entre a superfície e o adsorvato e, conseqüentemente, da seletividade do material e dos mecanismos do processo (H. P. Boehm, 1994; H.-P. Boehm, 2008; Lunagariya et al., 2020). As análises foram realizadas em oito frascos Erlenmeyer, cada um contendo 0,25 g do adsorvente e 30 ml de soluções padronizadas a 0,1 mol L⁻¹ de HCl, NaOH, Na₂CO₃ e NaHCO₃. As misturas foram submetidas à agitação contínua a 160 rpm por 24 horas. Após o período de teste, os frascos contendo HCl foram titulados diretamente com uma solução padronizada de NaOH 0,1 M, enquanto os demais receberam adição de 15 ml de HCl 0,1

M antes da titulação com NaOH 0,1 M. Os experimentos foram conduzidos em triplicata, e o resultado desejado foi obtido através do cálculo da diferença entre os volumes de titulação dos brancos e das amostras.

4.4. EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO EM BATELADA

4.4.1 Construção de curvas cinéticas

Para determinar as condições experimentais para os ensaios cinéticos, foram realizados testes preliminares envolvendo a dosagem do adsorvente e o ajuste de pH. Inicialmente, a massa do CAM foi variada em 1, 5 e 10 g L⁻¹, seguida pelo ajuste do pH da solução contendo o poluente alvo na faixa de 1 a 12. Os ensaios preliminares foram realizados em um período de 3 horas. Após a finalização, alíquotas foram coletadas para análise utilizando um espectrofotômetro de absorção molecular na região do UV-Vis para avaliar a eficácia do processo adsorvente. Isso envolveu a determinação da concentração da solução e, posteriormente, o cálculo da capacidade adsorvente utilizando a Eq. 14 - onde q_e é a capacidade adsorvente do material (mg g⁻¹), C_0 é a concentração inicial da solução (mg L⁻¹), C_t é a concentração no tempo de coleta t (mg L⁻¹), m é a massa do adsorvente utilizado (mg) e V é o volume da solução do contaminante (mL).

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} V \quad (14)$$

Após definir as condições iniciais dos experimentos, foram realizados testes cinéticos em dosagens do adsorvato de 5, 10, 15, 20 e 25 mg L⁻¹, mantendo-se a concentração do adsorvente constante. Os experimentos foram conduzidos sob agitação constante a 160 rpm por 180 minutos, durante os quais alíquotas foram retiradas em intervalos de tempo predeterminados e analisadas por espectrofotômetro na região do UV-Vis. A partir dos dados obtidos, foi possível determinar as capacidades adsorventes utilizando a Eq. 14, permitindo observar o comportamento do processo.

4.4.2 Construção das isotermas de Equilíbrio

Nos testes de equilíbrio, as 5 dosagens do carvão ativado modificado foram utilizadas novamente em condições favoráveis ao processo (agitação constante a 160 rpm e duração do teste de 180 min). Os processos foram realizados em temperaturas de 298,15 K, 308,15 K, 318,15 K e 238,15 K. Desta vez, as alíquotas foram coletadas apenas ao

final do tempo decorrido e analisadas por espectrofotômetro de absorção molecular na região do UV-Vis. Os resultados da capacidade adsorptiva foram determinados usando a Eq. 15 - onde q_e é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}), C_0 é a concentração inicial da solução (mg L^{-1}), C_e é a concentração de adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}), m é a massa do adsorvente utilizado (mg) e V é o volume da solução do contaminante (mL).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (15)$$

4.5. MODELOS MATEMÁTICOS

A partir dos dados experimentais obtidos, foi possível realizar a modelagem matemática de cada ensaio cinético e de equilíbrio para melhor compreender o comportamento adsorptivo do material em análise frente à solução sintética. Isso foi feito ajustando os dados aos modelos apresentados nas subseções seguintes.

4.5.1 Modelagem cinética

Os estudos cinéticos da remoção de fenol são cruciais, pois validam a eficiência do processo de remoção. Os modelos cinéticos comumente utilizados para representar a adsorção de moléculas orgânicas são os modelos de PPO e PSO, apresentados nas Eqs. 16 e 17 - onde k_1 (min^{-1}) e k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) são as constantes de velocidade de adsorção do PPO e PSO, respectivamente, t é o tempo de adsorção (min), $q_{e,p}$ e $q_{e,s}$ são as capacidades de adsorção de equilíbrio (mg g^{-1}) para cada modelo, respectivamente. O estudo dos dados cinéticos é de extrema importância para a operação de adsorção, pois fornece informações sobre a viabilidade do uso de um adsorvente, o tempo de atingimento do equilíbrio do processo e os parâmetros de velocidade de adsorção e transferência de massa.

$$q_t = q_{e1}(1 - e^{-k_1 t}) \quad (16)$$

$$q_t = \frac{t}{\left(\frac{1}{k_2 q_{e2}^2}\right) + \left(\frac{1}{q_{e2}}\right)} \quad (17)$$

4.5.2 Modelagem isotérmica

Para a construção das isotermas de adsorção, as 5 concentrações do efluente sintético foram utilizadas contra 1 g L^{-1} de adsorvente nas temperaturas de 298,15 K, 308,15 K, 318,15 K e 238,15 K. Com os dados obtidos, as isotermas foram construídas utilizando os modelos de Freundlich, Sips, Liu, Redlich-Peterson e Radke-Prausnitz. Os modelos utilizados para este fim estão descritos nas Eqs. 18, 19, 20, 21 e 22, respectivamente.

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n_F}} \quad (18)$$

$$q_e = \frac{q_m K_s C_e^{\frac{1}{n_S}}}{1 + K_s C_e^{\frac{1}{n_S}}} \quad (19)$$

$$q_e = \frac{q_m (K_g C_e)^{n_L}}{1 + (K_g C_e)^{n_L}} \quad (20)$$

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + (a C_e^b)} \quad (21)$$

$$q_e = \frac{q_m K_{RP} C_e}{1 + K_{RP} C_e^{m_{RP}}} \quad (22)$$

Onde q_m é a capacidade adsortiva máxima (mg g^{-1}), C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}), K_f a constante de Freundlich ($(\text{mg g}^{-1})(\text{mg L}^{-1})^{1/n_F}$), n_F é o expoente de Freundlich, K_s é a constante de equilíbrio de adsorção de Sips ($(\text{mg L}^{-1})^{\frac{-1}{n_S}}$), n_S é o expoente de Sips, k_g é o expoente da equação de Liu ($L \text{ mg}^{-1}$), n_L é o expoente da equação de Liu, k_R ($L \text{ mg}^{-1}$), a ($L \text{ mg}^{-1}$) e b são as constantes de Redlich-Peterson (com $0 \geq b \leq 1$), k_{RP} é a constante de Radke-Prausnitz (mg g^{-1}), e m_{RP} é o coeficiente de Radke-Prausnitz.

4.6. TERMODINÂMICA

A modelagem termodinâmica dos dados de adsorção de fenol e a determinação da dependência do equilíbrio em temperatura constante são discutidas empregando-se as seguintes equações para variação de energia livre de Gibbs (ΔG^0 , Eq. 23), variação da entalpia (ΔH^0 , Eq. 24), e variação da entropia (ΔS^0 , Eq. 25). A constante de equilíbrio (K_e) é dada pela Eq. 26. A equação de Van't Hoff foi utilizada para estabelecer ΔH^0 e ΔS^0 , a qual estabeleceu que a constante de equilíbrio do processo de adsorção deriva do nível

de calor, dado pela Eq. 23. Os parâmetros termodinâmicos foram definidos por regressão não linear, e o R^2 foi adotado como um indicador da qualidade do ajuste.

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

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

$$K_e = \frac{k M_M \gamma^M}{\gamma} \quad (25)$$

$$\ln(K_e) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (26)$$

Onde: T é a temperatura (K), R é a constante universal dos gases ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$); k é o parâmetro de ajuste isotérmico mais apropriado (L mg^{-1}); M_M é o peso molecular do fenol (g mol^{-1}); γ^M é o coeficiente de atividade do fenol total em solução (assuming $\gamma^M = 1$); e γ é o coeficiente unitário de atividade do metal (mol L^{-1}).

4.7. REGENERAÇÃO E REUSO

Para testar a capacidade regenerativa do adsorvente, 10 g L^{-1} do material foi submetido a condições extremas de processo contra 500 mL de solução sintética com concentração de 500 mg L^{-1} por um período de 3 horas. Após o processo de adsorção, o carvão ativado modificado (CAM) foi filtrado, lavado e colocado em estufa para secagem e evaporação completa do contaminante. A concentração da solução contaminada foi determinada usando a equação de regressão linear derivada da relação obtida a partir dos dados utilizados para calibrar o espectrofotômetro UV-Vis. O procedimento foi repetido o máximo de vezes possível.

4.8. APLICAÇÃO NO EFLUENTE REAL

Por fim, na etapa final desta investigação, as condições ótimas obtidas através dos experimentos com soluções sintéticas para duração do teste, dosagem do adsorvente e volume de efluente a ser tratado foram utilizadas para aplicação em uma amostra real de água residual produzida em campo petrolífero. A eficácia do tratamento do efluente foi avaliada através de análise usando cromatografia líquida acoplada a um detector PDA (λ

= 254 nm) de alíquotas retiradas em intervalos de tempo específicos. As características da amostra estão apresentadas na Tabela 4, determinadas seguindo os mesmos procedimentos analíticos descritos em (Migliorin et al., 2022).

Tabela 4. Aspectos físicos e químicos da amostra de água produzida em campo utilizada neste estudo - coletada em março de 2022.

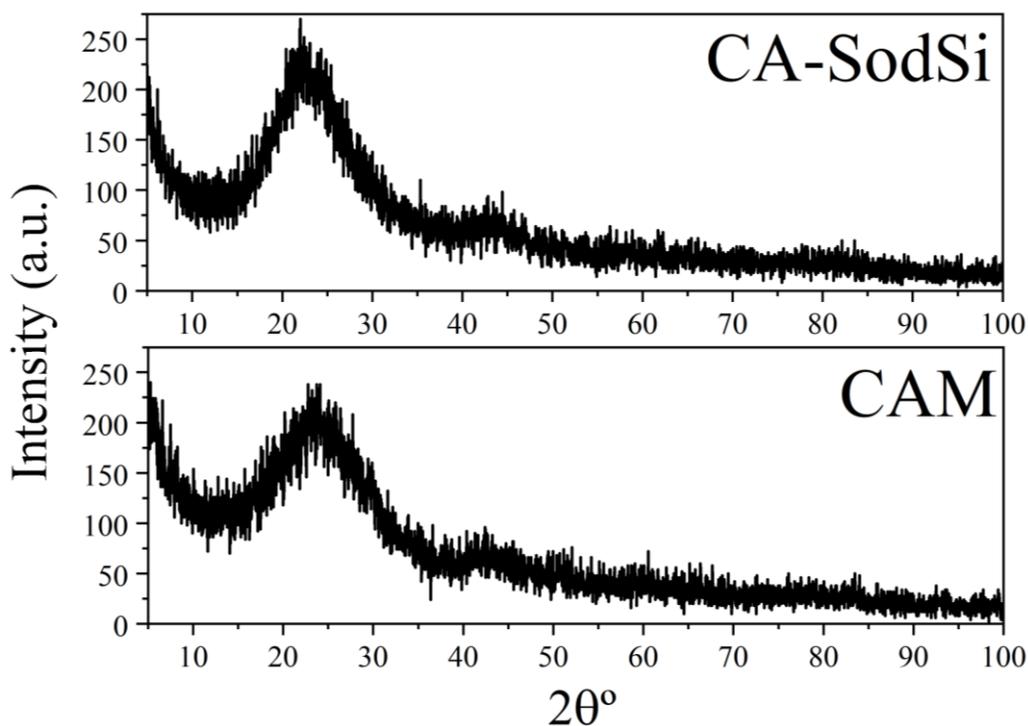
Parâmetros	Valores
pH	6.42
Salinidade (mg L ⁻¹)	90385.36
TOC (mg L ⁻¹)	205.00
Ácidos naftênicos (mg L ⁻¹)	88.92
Óleos e graxas (mg L ⁻¹)	5
Fenol (mg L ⁻¹)	237.00
Benzeno (µg L ⁻¹)	447.91
Tolueno (µg L ⁻¹)	130.36
Xileno (µg L ⁻¹)	31.03
Etilbenzeno (µg L ⁻¹)	4.67
Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (PAHS) (µg L ⁻¹)	20.54
Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (TPH) (C8–C40) (µg L ⁻¹)	1222.6
Concentração de Metal (total, sem especificação de íons)	
mg L⁻¹	
Arsênio (As)	0.0003
Bário (Ba)	13.66
Cadmio (Cd)	<0.0005
Cobre (Cu)	<0.005
Cromo (Cr)	0.0008
Ferro (Fe)	0.52
Manganês (Mn)	0.25
Níquel (Ni)	<0.001
Chumbo (Pb)	0.002
Zinco (Zn)	<0.05

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. CARACTERIZAÇÃO DO CAM

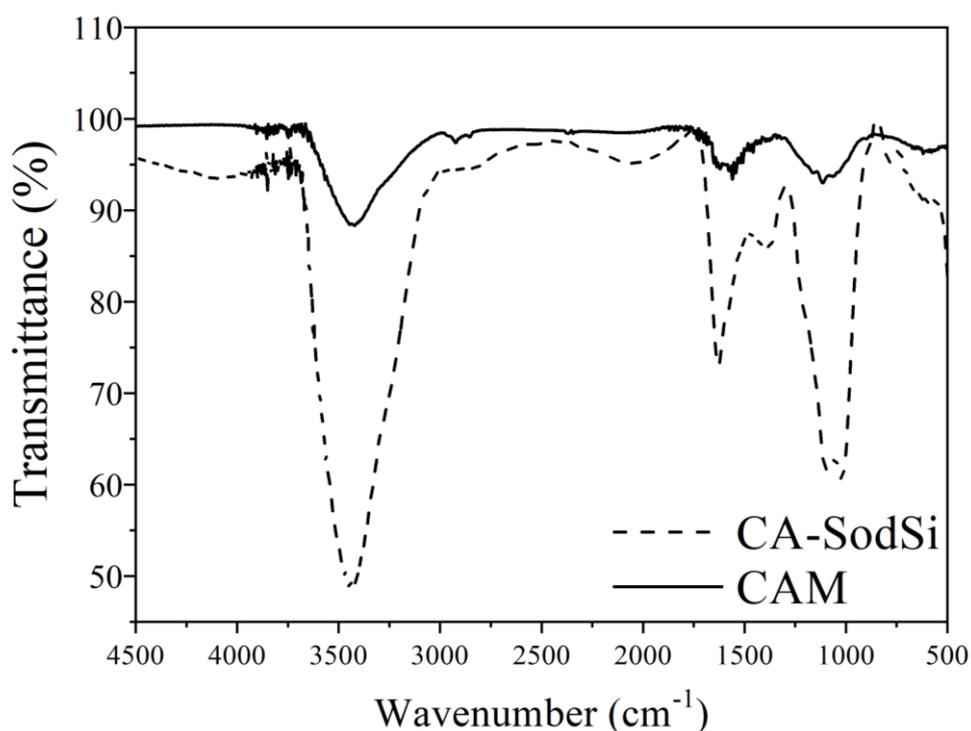
Os dados de XRD obtidos são apresentados na Figura. 6, onde é possível visualizar a falta de cristalinidade característica das fases amorfas de materiais carbonáceos como o carvão ativado, evidenciada pelo halo amorfo, no qual não se identificam picos, mas sim um banda larga e indefinida, a qual tem largura proporcional a quantidade de material amorfo na amostra (Filho et al., 2017; Lee et al., 2021; Yan et al., 2020). Além disso, pode-se observar do aumento de intensidade nos ruídos em 2 momentos, o primeiro em aproximadamente $25^{\circ} 2\theta$, indicativo da presença de carbono amorfo no plano de reflexão de Bragg 002 (Alghamdi et al., 2019; G. G. Huang et al., 2019; Iwanow et al., 2020; G. Sharma et al., 2019; Velu et al., 2021) e o segundo, menos pronunciado, em $40^{\circ} 2\theta$, que caracteriza a difração dos planos 101 e 100 (Han et al., 2019; L. Huang et al., 2019; Iwanow et al., 2020; Khan et al., 2020; G. Sharma et al., 2019; R. Xiao et al., 2020). A constantação correspondem ao esperado e encontrado na literatura sobre carvões ativados derivados de resíduos de processos industriais.

Figura 6. XDR da amostra de carvão ativado purificada.



O espectro de FTIR gerado pela presença dos grupos funcionais do adsorvente é apresentado nas Figuras 7a e 7b, onde cada deformação no perfil identifica a banda ligada à presença de um grupo funcional específico. Na Figura 7a, é representado a análise do CA-SodSi, onde se observa uma maior presença de ruído no sinal, juntamente com uma maior ocorrência de bandas de comprimentos de onda menores, principalmente associadas ao silício (suas ligações com carbono e vibrações de alongamento/flexão). Analisando o CAM, na Figura 7b, observa-se menor presença de ruídos e também que as bandas que ficaram definidas podem estar diretamente ligadas funcionalização proposta, uma vez que tem relação com os grupos funcionais das espécies utilizadas para o processo de purificação (Ali et al., 2020; Waly et al., 2021). A primeira banda que pode ser identificada corresponde a valores entre $3446\text{-}3424\text{ cm}^{-1}$, diretamente ligada a -OH associado, que pode ocorrer em associações poliméricas em alta concentração (já que a banda se destaca por sua maior intensidade, comportamento também observado em Jiang et al. (2021)). O próximo valor analisado estava na faixa de $1527\text{ a }1544\text{ cm}^{-1}$, correspondendo à vibração de alongamento e alongamento das ligações aromáticas $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$ e $\text{C}=\text{N}$, bem como à flexão da ligação N-H (C. Esther Elizabeth Grace et al., 2020; Candoğan et al., 2021; Jiang et al., 2021; Surekha et al., 2020).

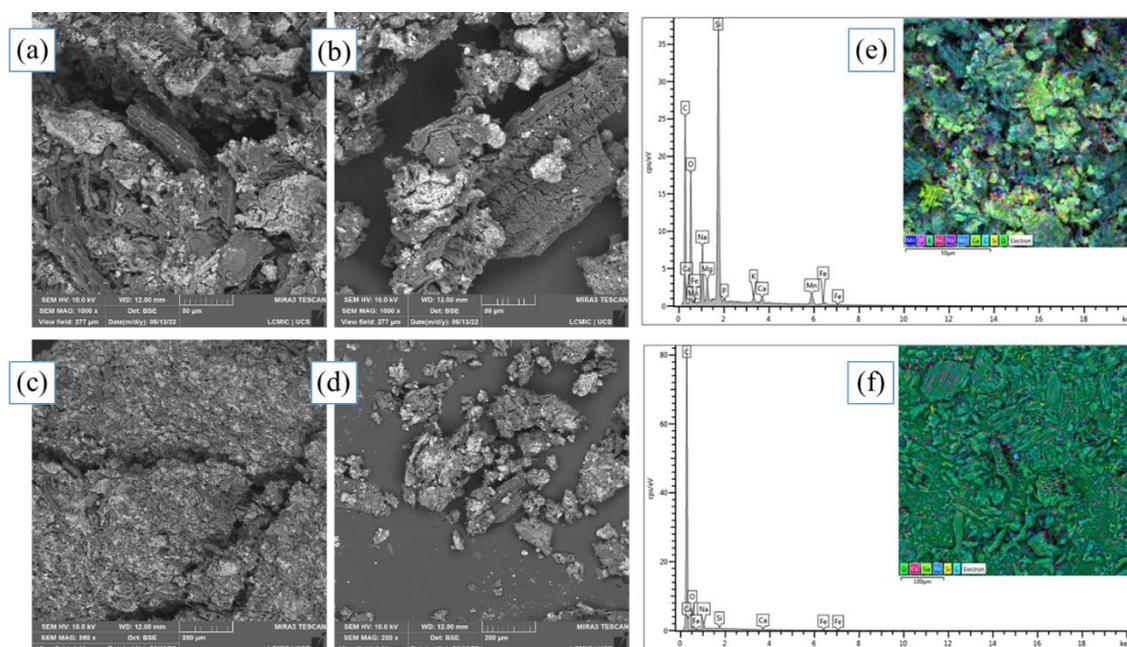
Figura 7. Distribuição de grupos funcionais das amostras adsorventes de (a) Ca-SodSi e (b) CAM obtidas por análise de FT-IR.



Entre 1159 e 1113 cm^{-1} , é possível identificar uma faixa de bandas que podem estar associadas às vibrações de alongamento/esticamento das ligações C-O-C, Si=O, C-O e P-O-C, ou mesmo às vibrações de deformação das ligações C-H (C. Esther Elizabeth Grace et al., 2020; Candoğan et al., 2021; Jiang et al., 2021; Surekha et al., 2020). As duas últimas bandas são menos representativas, mas ainda fornecem informações importantes sobre os grupos funcionais analisados. No pico de 864 cm^{-1} , há uma associação com um grupo aromático -CH com deformação de -H ou com vibrações de alongamento de C-H e grupos contendo O (Jiang et al., 2021; Rammah et al., 2020; Surekha et al., 2020), Já a última banda observada, em 616 cm^{-1} , evidencia vibrações de alongamento e deformação de ligações O-Si-O (Bashar et al., 2019; Hongxu et al., 2023; Lan et al., 2021; Zolfi Bavariani et al., 2019).

As características morfológicas do material antes da modificação são mostradas na Figura 8a e após na Figura 8b, ambas com ampliação de 50 μm . Irregularidades no tamanho e formato dos poros do adsorvente podem ser observadas em ambas as análises. As Figuras 8c e 8d apresentam as amostras Ca-SodSi e CAM com ampliação de 200 μm para fins de comparação. O impacto da modificação proposta na superfície do adsorvente é evidente morfológicamente. Nas imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM), é notável um aumento significativo no tamanho dos poros do material, facilitando o processo de adsorção ao aumentar a possibilidade de acomodação das moléculas adsorvidas. Para complementar a análise e destacar os resultados obtidos com a modificação de CA-SodSi para CAM por SEM, a análise EDS do adsorvente original é apresentada na Figura 8e e a análise após o processo ácido-base é apresentada na Figura 8f. A forte presença de silício (Si) na Figura 8e indica a impregnação do adsorvente original com silicato de sódio, do qual o carbono foi recuperado. A Figura 8f evidencia que o processo ácido-base removeu com sucesso a impureza e reduziu significativamente a concentração de outras substâncias que poderiam prejudicar o processo.

Figura 8. Imagens de SEM de (a) CA-SodSi e (b) CAM com ampliação de 50 μm . Imagens de SEM de (c) CA-SodSi e (d) CAM com ampliação de 200 μm . Análise EDS do material, mostrando (e) o estado original e (f) o estado modificado.

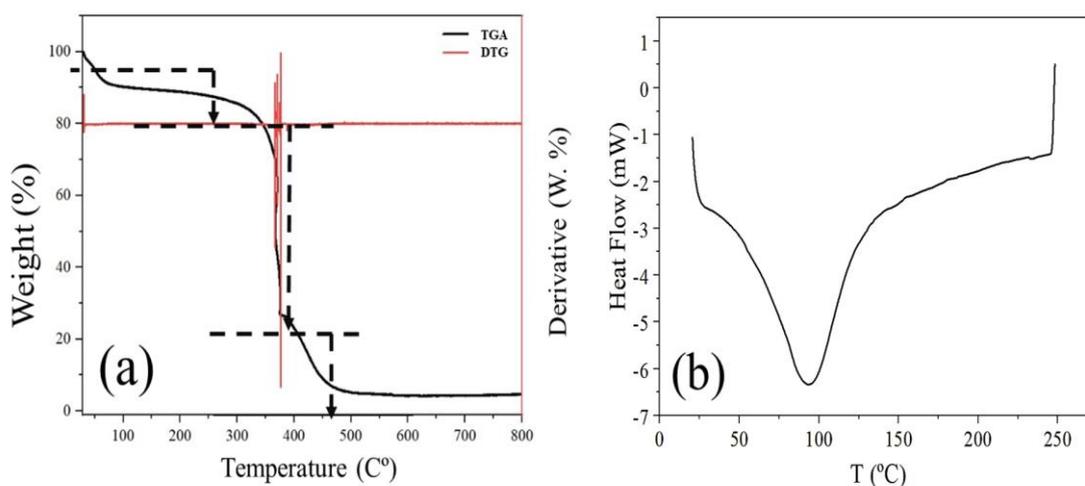


A análise TGA da amostra CAM é apresentada na Figura 9a. Nela, é possível observar a assinatura da degradação térmica do adsorvente devido à presença de três estágios de perda de massa, revelando uma perda total de 95,43%. O primeiro estágio está relacionado a uma perda de peso de 15,11%, atribuída à liberação de compostos orgânicos voláteis e dessorção térmica de água a aproximadamente 80 $^{\circ}\text{C}$. (Khannanov et al., 2017). A perda de peso na segunda etapa de 54,04% está associada à evaporação dos ramos terminais de grupos carboxila (250 $^{\circ}\text{C}$) e compostos orgânicos voláteis liberados como $\text{CO}_2(\text{g})$ e $\text{CO}(\text{g})$ na faixa de 100 a 370 $^{\circ}\text{C}$ (Jayaraman et al., 2019; Z. Xiao et al., 2018), além da decomposição da lignina presente no adsorvente (Kastanaki et al., 2002). A terceira etapa de perda de massa analisada, de 370 a 800 $^{\circ}\text{C}$, foi atribuída à decomposição de grupos fenólicos (650 $^{\circ}\text{C}$), éter (700 $^{\circ}\text{C}$) e outros grupos carbonila (800 $^{\circ}\text{C}$), respondendo por 22,28%, os quais provavelmente foram convertidos em $\text{CO}_2(\text{g})$ e $\text{CO}(\text{g})$ (Ternero-Hidalgo et al., 2016).

A análise DSC também foi realizada e está ilustrada na Figura. 9b, fornecendo informações adicionais, como a inclinação do calor durante o período de oxidação do carbono em baixas temperaturas, avaliando a relação entre fluxo de calor, taxa de aquecimento e temperatura (Ternero-Hidalgo et al., 2016). À medida que a temperatura sobe acima de 80 $^{\circ}\text{C}$, ocorre uma queda brusca no fluxo de calor na curva DSC,

correspondendo às características endotérmicas do carvão vegetal, possivelmente associada à liberação de vapor de água e compostos orgânicos voláteis (Li et al., 2014), coincidindo com os resultados da TGA. Devido à alta taxa de decomposição dos grupos carboxílicos e fenólicos após o segundo estágio, conforme mencionado anteriormente, há altas liberações de $\text{CO}_2(\text{g})$ e $\text{CO}(\text{g})$, ocasionando o pico exotérmico (100 a 250 °C) associado ao aumento da taxa de aquecimento (Ahmad et al., 2020).

Figura 9. Análise termogravimétrica de CAM usando TGA/DTG e (b) resultados de DSC obtidos para CAM.

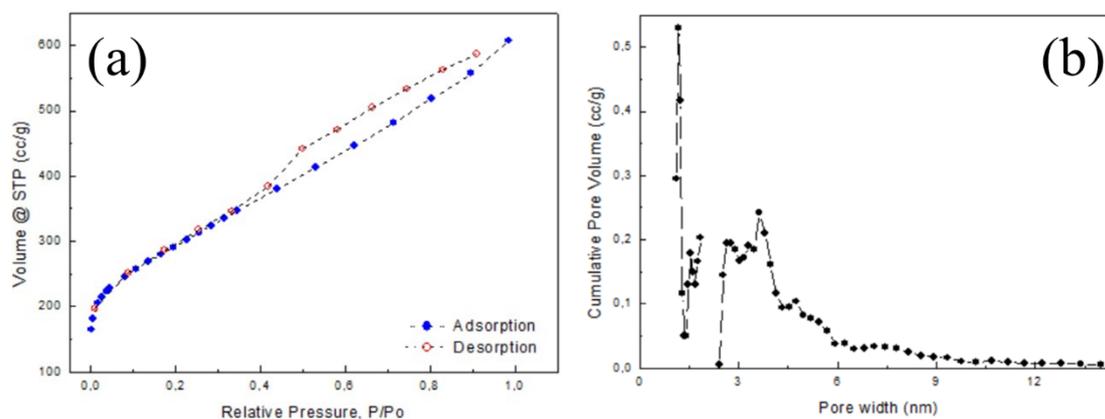


Os valores para área superficial específica (SSA), volume total (Pv) e diâmetro de poro (Pd) estão indicados na Tabela 5 para apoiar os aspectos destacados pela análise de SEM para amostras de CA-SodSi e CAM. Os dados quantitativos indicam que a AES aumenta com o tratamento, indicando um aumento na porosidade. As propriedades mesoporosas de CAM (SSA, Pv e Pd) foram estabelecidas após o processo de lavagem ácida e básica, no qual ocorreu a remoção de grupos silicatos e compostos à base de Si, presumivelmente preenchendo a superfície e arranjos líquidos do material (como apresentado nas análises de SEM e EDS nas Figuras 8a-f). Após a modificação de CA-SodSi para CAM, a SSA e o Pv aumentaram significativamente, de $453,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $0,432 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para $1001,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $0,940 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, respectivamente. Portanto, a CAM é caracterizada como um material com características mesoporosas. Os dados obtidos para as características estão de acordo com os encontrados na literatura (Allwar, 2012).

Tabela 5. Caracterização textural e superficial de CA-SodSi e CAM.

Carvão Ativado	SSA ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)		Pv ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)		Pd (nm)	
	Total	Microporo	Total	Microporo	Média	Microporo
CA-SodSi	453.136	152.891	0.432	0.245	3.814	3.682
CAM	1001.761	382.152	0.940	0.541	3.751	3.698

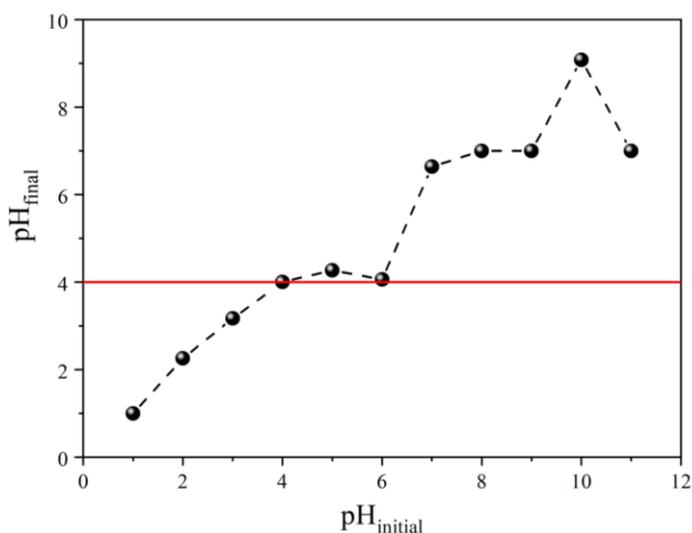
À luz das distinções estruturais e de funcionalização alcançadas, o método de tratamento ácido e básico elucidado neste estudo demonstrou eficácia na ativação de CA-SodSi para sua aplicação como CAM em processos de adsorção. As isotermas BET e BJH são apresentadas nas Figuras 10a e 10b, respectivamente. Além disso, resultou em um aumento notável na área superficial específica e porosidade, elevando os valores de 453,1 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ e 3,682 nm (CA-SodSi) para 1001,8 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ e 3,698 nm (CAM). Esta abordagem metodológica demonstra seu potencial como um meio confiável e eficaz para melhorar as propriedades adsorventes do material, contribuindo com valiosas percepções para sua aplicação em diversos processos de adsorção.

Figura 10. (a) BET isoterma e (b) análise de BJH.

Um parâmetro importante na investigação do processo de adsorção é o pH do meio, pois ele pode influenciar tanto a carga superficial do adsorvente quanto a dissociação das espécies adsorvidas (Xavier et al., 2023), uma vez que, ao determiná-lo torna-se possível entender quais espécies tem sua remoção favorecida, ou seja, tem carga superficial contrária ao material e por isso são mais facilmente dissociadas e atraídas, sendo assim retiradas da solução (Khandaker et al., 2024; Kovács et al., 2024; Lin et al., 2024; T. A. Martins et al., 2024). Portanto, é essencial determinar o pH de trabalho que será adotado nos experimentos, e uma das ferramentas para chegar ao valor operacional

ideal é a determinação do ponto de carga zero (pH_{PZC}). Em condições em que o pH da mistura esteja abaixo do ponto de carga zero ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$), a superfície do adsorvente apresenta característica de carga positiva. Por outro lado, para valores de pH acima do ponto de carga zero ($\text{pH} > \text{PZC}$), a superfície carrega uma carga negativa (Verma & Balomajumder, 2020). Dessa forma, o ponto de carga zero (PZC) fornece uma perspectiva em relação às interações eletrostáticas entre a superfície do adsorvente e o adsorvato (Wan Ngah et al., 2012). Os dados obtidos para o CAM são apresentados no gráfico da Figura 11, onde os valores ideais do processo podem ser observados entre pH 4 e 6, onde as cargas estão em equilíbrio ou o mais próximo possível dele. No entanto, a adsorção de cátions ainda ocorre, indicando a presença de outros mecanismos além da atração eletrostática ao longo do processo de adsorção (H. Chen et al., 2007). Diante dessa análise e sabendo que o pH médio da água produzida em campos petrolíferos fica em torno de 6 (Klismann et al., 2012), optou-se por trabalhar com a solução sintética em seu pH natural, pois está muito próximo desse valor, e a pequena diferença não interferiria nos resultados esperados.

Figura 11. Determinação do pH_{PZC} da amostra CAM.



Assim como outros carvões ativados derivados de fontes biogênicas, o CAM apresenta naturalmente grupos funcionais ácidos como fenólicos, carboxílicos e lactônicos, além de grupos básicos como cetona e pirona (Gupta et al., 2020). É de suma importância que se conheça bem qual é a predominância no material em estudo, pois isso determina propriedades muito importantes, como a seletividade do processo, a interação adsorvente-adsorbato (e como as espécies presentes em um efluente real podem interferir

no resultado da remoção do contaminante alvo), se há favorecimento da regeneração e também quais os contaminantes que tem sua remoção favorecida, (Jiao et al., 2023; Sobczyk et al., 2023; J. Zhou et al., 2021). Portanto, a análise de titulação de Boehm, pode ser observado na Tabela 6, onde a forte presença de ambos os grupos é evidente, tornando possível inferir que o CAM pode ser utilizado para a adsorção de um grande espectro de contaminantes. Isso pode decorrer do processo de modificação escolhido e está de acordo com os resultados obtidos da TGA. Os grupos carboxílicos formados podem estar diretamente ligados ao processo de formação/purificação, já que o material foi completamente imerso em água.

Os grupos ácidos e básicos finalizam a seção de caracterizações conduzidas, proporcionando uma melhor compreensão do adsorvente, suas características, operação e possibilitando, também, uma interpretação completa e abrangente dos resultados que serão apresentados nas próximas seções.

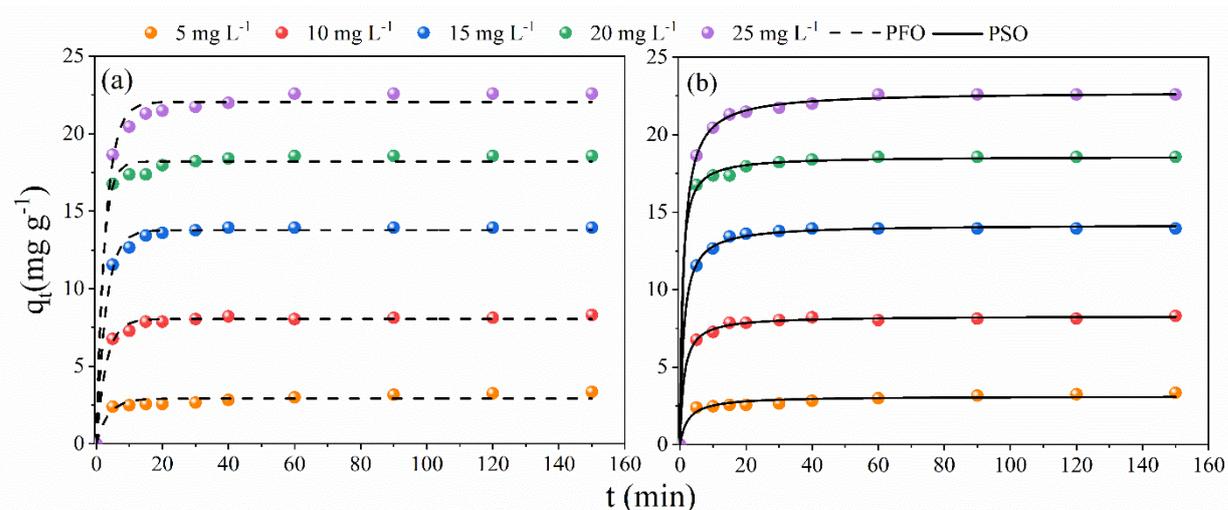
Tabela 6. Valores dos grupos ácidos e básicos obtidos por Titulometria de Boehm.

Titulometria de Boehm		<i>mmol g⁻¹</i>	%
Grupos Ácidos	Fenólicos	1.32	2.89
	Carboxílicos	19.8.	43.42
	Lactônicos	6.84	15.00
Grupos Básicos		17.64	38.68

5.2. CINÉTICAS

De acordo com testes preliminares, as condições ideais para adsorção de fenol foram: dosagem de adsorvente de 1 g L⁻¹, concentração de fenol de 20 mg L⁻¹ e pH inicial da solução. A Figura 12 apresenta a cinética da remoção de fenol em diferentes concentrações (5, 10, 15, 20 e 25 mg L⁻¹) para avaliar a eficiência de adsorção do CAM. Observa-se que a taxa de adsorção de fenol foi rápida, com um aumento acentuado na capacidade de adsorção nos primeiros minutos (< 5 min). Esse comportamento pode ser atribuído à alta área superficial específica de 1001,8 m² g⁻¹ do CAM, que aumenta a disponibilidade de sítios ativos e facilita a interação com o fenol. Além disso, a capacidade de adsorção aumentou com o aumento das concentrações avaliadas, devido à maior transferência de massa facilitada pelo adsorvato (Allahkarami et al., 2022; M. C. F. da Silva et al., 2023; Melo et al., 2024). Este processo de adsorção rápida contribui para a aplicação prática e eficiência do CAM como adsorvente.

Figura 12. Cinéticas de adsorção com CAM e diferentes concentração de fenol (Condições: 1 g L⁻¹, pH da solução, 25 °C, 160 rpm, 150 min).



Para avaliar o comportamento cinético da adsorção de fenol no carbono, os modelos de PFO e PSO foram correlacionados com os dados cinéticos, conforme apresentado na Tabela 7. O modelo PSO apresentou um melhor ajuste aos dados cinéticos, com valores de R^2 e R^2 ajustado superiores a 0,95. Esse modelo sugere que a adsorção é controlada pela quimissorção. As capacidades de adsorção estimadas aumentaram de 3,13 para 22,77 mg g⁻¹, com a concentração subindo de 5 para 25 mg L⁻¹. No entanto, a constante de velocidade de adsorção (k) diminuiu com o aumento da concentração de fenol, de 0,1343 para 0,0393 min⁻¹. Comportamento semelhante tem sido observado em estudos de adsorção de fenol utilizando diversos adsorventes. (Allahkarami et al., 2023; Gama et al., 2022; Jain et al., 2022; Mashoene et al., 2023; Roy et al., 2023).

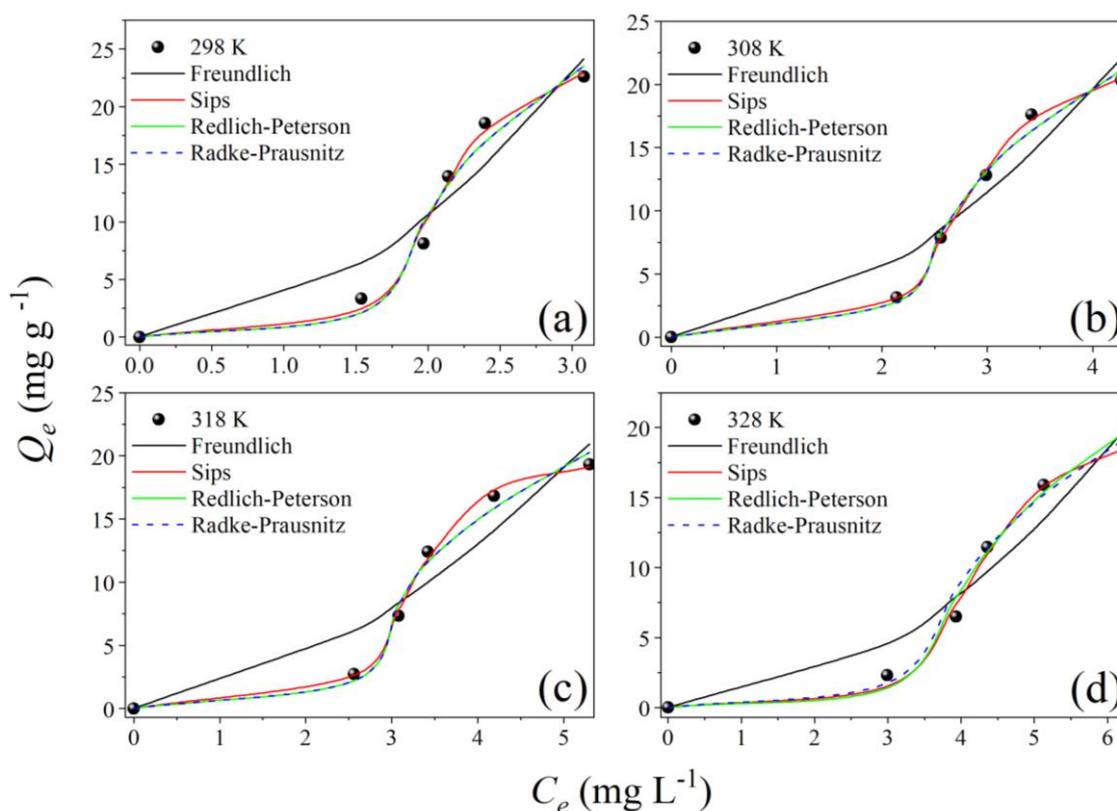
Tabela 7. Modelagem cinética da adsorção em diferentes concentrações de fenol pelo CAM.

Parâmetros	5 mg L ⁻¹	10 mg L ⁻¹	15 mg L ⁻¹	20 mg L ⁻¹	25 mg L ⁻¹
PFO					
k_1 (min ⁻¹)	0.2768	0.3383	0.3416	0.4889	0.3522
q_1 (mg g ⁻¹)	2.9159	8.0431	13.778	18.209	22.051
R^2	0.9087	0.9925	0.9956	0.9939	0.9931
R^2 ajustado	0.8996	0.9917	0.9951	0.9933	0.9923
PSO					
k_2 (min ⁻¹)	0.1343	0.1044	0.0638	0.0857	0.0393
q_2 (mg g ⁻¹)	3.1328	8.3042	14.201	18.602	22,772
R^2	0.9584	0.9982	0.9991	0.9989	0.9996
R^2 ajustado	0.9538	0.9979	0.999	0.9986	0.9995

5.3. ISOTERMAS

Os experimentos de equilíbrio foram realizados em temperaturas de 298, 308, 318 e 328 K, e a concentração do contaminante foi fixada em 20 mg L^{-1} , de acordo com os testes cinéticos. Isso porque, nessa concentração, os valores de capacidade de adsorção e porcentagem de remoção foram maiores do que nas demais concentrações testadas. Os resultados obtidos, assim como a modelagem matemática para cada temperatura, estão apresentados na Figura 13.

Figura 13. Isotermas de equilíbrio e ajustes matemáticos para os modelos de Freundlich, Sips, Redlich-Peterson e Radke-Prausnitz dos dados obtidos nas temperaturas (A) 298 K, (B) 308 K, (C) 318 K e (D) 328 K.



É possível observar uma semelhança significativa entre os quatro experimentos, o que está diretamente ligado ao comportamento de processos de adsorção por fisissorção. Isso resulta em curvas sigmoidais características do tipo V, significando aquelas em que a interação adsorvente-adsorvato é fraca (semelhante às isotermas do tipo III). No entanto, tais curvas são obtidas com certos adsorventes porosos como o CAM (Sing, 1982). Além disso, ainda é possível verificar que o aumento da temperatura é desfavorável ao processo. Assim, a maior capacidade de adsorção, calculada em $22,6 \text{ mg g}^{-1}$, equivalente à remoção

de aproximadamente 88% da quantidade de fenol estudada, foi encontrada a 298 K. O mesmo comportamento foi encontrado por Liu et al. (2010) que observaram o mesmo efeito ao utilizar fibras de carvão ativado para a adsorção de fenol e outros compostos fenólicos. Similarmente, Allahkarami et al. (2023) relataram resultados análogos em sua investigação envolvendo carvão ativado com espinéis de $PbFe_2O_4$.

Em termos de modelagem matemática, os experimentos são descritos com maior precisão quando ajustados a modelos com um mínimo de três parâmetros. Notavelmente, os modelos de Sips e Liu apresentaram os ajustes mais favoráveis em todas as temperaturas, conforme detalhado na Tabela 8.

Tabela 8. Parâmetros calculados para os modelos de isoterma de Freundlich, Sips, Redlich-Peterson e Radke-Prausnitz da adsorção de fenol pelo CAM nas temperaturas de 298, 308, 318 e 328 K.

Modelos	Parâmetros	Temperatura (K)			
		298 K	308 K	318 K	328 K
Freundlich	$k_f (mg g^{-1})$	2.751	1.509	1.251	0.512
	$n_F (-)$	0.518	0.542	0.592	0.501
	R^2	0.915	0.928	0.904	0.932
	SQE	2.879	2.411	2.679	2.150
Sips	$k_S (mg L^{-1})$	0.003	0.001	$8.23 \cdot 10^{-5}$	$3.14 \cdot 10^{-5}$
	$q_m (mg g^{-1})$	23.900	21.720	19.470	19.650
	$n_S (-)$	0.127	0.150	0.125	0.139
	R^2	0.989	0.999	0.998	0.994
	RMSE	1.176	0.356	0.502	0.745
	$K_g (L mg^{-1})$	0.482	0.357	0.309	0.237
	$q_m (mg g^{-1})$	23.900	21.720	19.470	19.650
Liu	$n_l (-)$	7.872	6.657	8.009	7.198
	R^2	0.989	0.999	0.998	0.994
	RMSE	1.176	0.356	0.502	0.745
	$k_r (L mg^{-1})$	7.715	4.964	3.828	3.103
Redlich-Peterson	$a (L mg^{-1})$	$2.10 \cdot 10^2$	$2.55 \cdot 10^3$	$1.61 \cdot 10^5$	$5.38 \cdot 10^4$
	b	-8.850	-8.977	-11.410	-8.331
	R^3	0.977	0.992	0.988	0.985
	RMSE	1.735	0.934	1.100	1.169
	$k_{RP} (mg g^{-1})$	$2.10 \cdot 10^2$	$2.51 \cdot 10^3$	$2.15 \cdot 10^2$	$1.37 \cdot 10^4$
Radke-Prausnitz	$q_m (mg g^{-1})$	0.037	0.002	0.000	0.000
	$m_{RP} (-)$	-8.849	-8.976	-9.833	-7.416
	R^2	0.977	0.991	0.984	0.984
	RMSE	1.735	0.934	1.359	1.203

Nela, é possível observar que todos os valores de capacidade de adsorção previstos pelos modelos foram iguais em todos os testes. Embora apenas as constantes e coeficientes de cada modelo variem, o modelo de Liu possibilita encontrar a maior

quantidade de produtos de adsorção (Foo & Hameed, 2012; Sen Gupta & Bhattacharyya, 2011). Isso sugere a participação de dois comportamentos distintos no processo. O primeiro diz respeito à heterogeneidade da superfície do adsorvente e suas interações com as moléculas adsorvidas. O segundo pressupõe que os sítios ativos do adsorvente apresentam energias variáveis, o que implica que as moléculas do adsorvato podem ocupar preferencialmente sítios ativos específicos, levando à sua saturação (Foo & Hameed, 2010, 2012; Toth, 2002).

3.4. TERMODINÂMICA

Os parâmetros termodinâmicos (K_e , ΔG^0 , ΔH^0 e ΔS^0) estudados na adsorção de fenol com CAM são apresentados na Tabela 9. Através das isotermas, esses parâmetros são determinados, permitindo a identificação da espontaneidade e natureza do tratamento de adsorção (Bonilla-Petriciolet et al., 2017). De acordo com o R^2 determinado pela equação de Van't Hoff, o ajuste do comportamento termodinâmico foi de 0.9842 para o fenol.

Tabela 9. Parâmetros termodinâmicos estimados para a adsorção de fenol por CAM.

Temperatura K	$\ln K_e$	ΔG^0 kJ mol ⁻¹	ΔH^0	ΔS^0 kJ mol ⁻¹ K ⁻¹
298	45342.20	-26.57		
308	33616.09	-26.70	-18.96	-0.032
318	29079.99	-27.17		
328	22285.25	-27.30		

Analisando os valores de $\ln K_e$ observa-se uma diminuição de 45342,20 para 22285,25 kJ mol⁻¹ à medida que ΔG^0 aumenta ligeiramente de 298 para 328 K, indicando a espontaneidade do processo. No que diz respeito à energia de Gibbs, ela aumenta de -26,57 para -27,30 kJ mol⁻¹. O valor mais negativo determinado em 328 K (-27,30 kJ mol⁻¹) sugere que a adsorção de fenol no CAM foi espontânea e termodinamicamente favorável para o adsorvente estudado, aumentando ligeiramente com o aumento da temperatura de 298 para 328 K.. No entanto, o resultado negativo de ΔH^0 (-18,96 kJ mol⁻¹) confirma os estudos isotérmicos, validando que a adsorção de fenol no CAM foi um processo exotérmico. O valor abaixo de 20 kJ mol⁻¹ indica um processo predominantemente físico, caracterizado pela reversibilidade, permitindo a dessorção (Franco et al., 2021; Vieira, Schnorr, et al., 2022). O valor negativo obtido para ΔS^0 , igual a -0,032 kJ mol⁻¹ K⁻¹, indica estabilidade da interface solução-sólido durante a adsorção de fenol com CAM. Os resultados aqui relatados estão de acordo com as previsões teóricas para a adsorção de fenol por carvão ativado, onde a magnitude esperada para ΔH^0 foi precisamente atingida considerando até 4 moléculas de fenol por sítio. O valor de ΔG^0 relatado também foi similar, sendo esperado até -15 kJ mol⁻¹ no sistema teórico. A

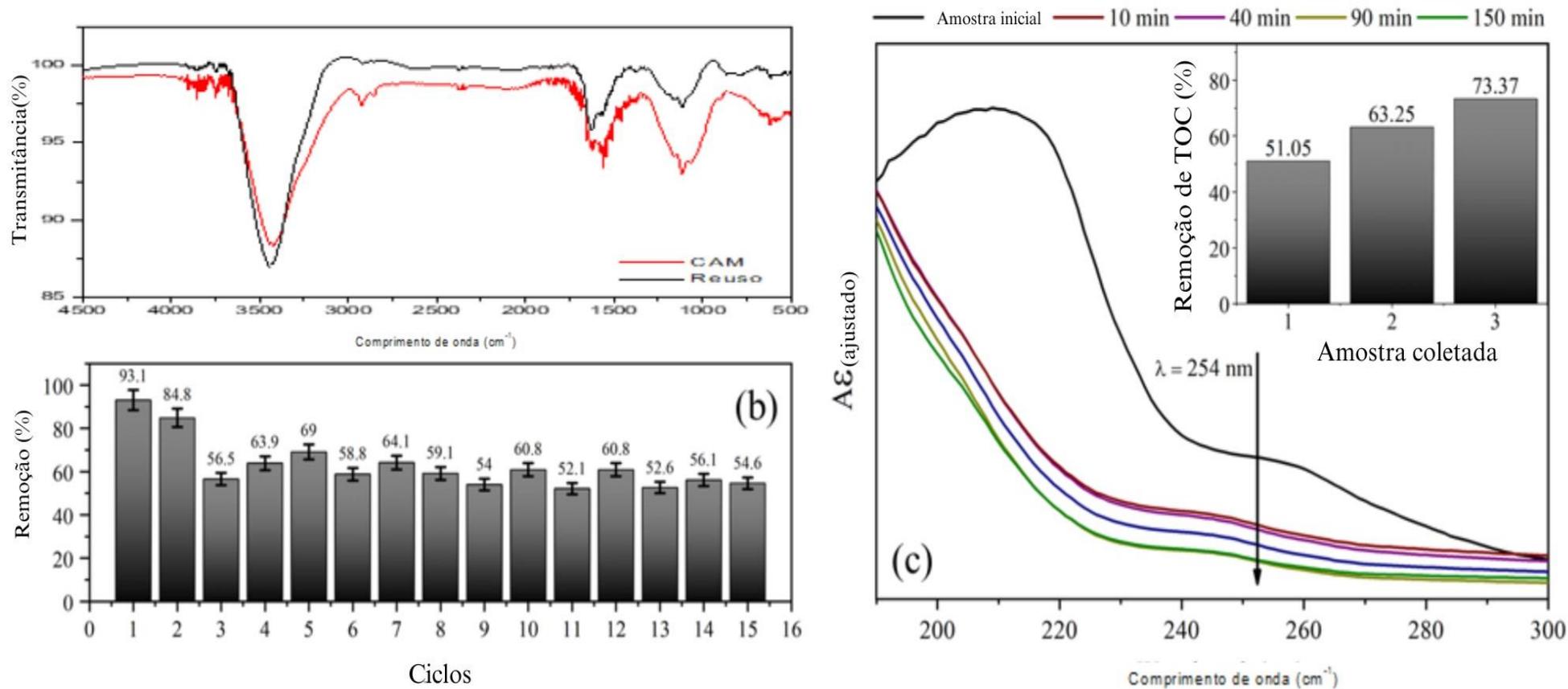
entropia, no entanto, foi muito maior do que a esperada, o que pode ser atribuído às compensações da espontaneidade no sistema real (Efremenko & Sheintuch, 2006).

5.5. REGENERAÇÃO, REUTILIZAÇÃO E PERSPECTIVAS DE APLICAÇÃO

Para investigar a capacidade de regeneração do material, ou seja, quantas vezes é possível realizar o processo de dessorção e reutilizá-lo para a mesma finalidade, foi proposto um processo térmico simples. Após o período de teste de 3 horas, o adsorvente foi filtrado, lavado com água destilada e, em seguida, colocado em uma estufa para secagem completa e evaporação simultânea do contaminante. Posteriormente, o processo foi repetido quantas vezes possível para analisar a eficácia da regeneração e a possibilidade de reutilização como adsorvente, demonstrando percentuais de remoção significativos. Os dados obtidos são apresentados na Figura. 14a, onde é possível observar que o processo de regeneração realmente permitiu a reutilização do carvão ativado por vários ciclos. Nos 2 primeiros ciclos, foram encontradas excelentes porcentagens de remoção, com valores em torno de 93 e 85%. Posteriormente, houve uma diminuição perceptível na capacidade de adsorção do material (que variou entre 50 e 60%), o que pode decorrer de perda de funcionalização do material após o contato com o contaminante, evidenciado pelo efeito hipsocrômico observado (Ani et al., 2024; Elyoussfi et al., 2023; Jesintha et al., 2024; J. Zhang et al., 2023). Porém, é importante ressaltar que, apesar de baixa, a remoção ainda continuou ao longo dos 15 ciclos, possibilitando a utilização do material em processos primários, onde posteriormente sejam utilizados métodos que garantam a remoção até os níveis desejados.

Outros autores também investigaram o uso de tratamento térmico, como Guo et al., 2020, que propuseram a realização de um processo regenerativo em mufla a 723 K e obtiveram como resultado a reutilização eficiente por 3 ciclos. Observando esses resultados, pode-se inferir que a abordagem experimental proposta neste artigo é mais favorável, pois conseguiu alcançar um maior número de ciclos de reutilização em condições de processo mais brandas. Shoushtarian et al., 2020 também propuseram a regeneração térmica, mas associada a uma metodologia de micro-ondas, que resultou na reutilização do material por 4 ciclos. Adicionalmente, (Duan et al., 2020) investigaram a eficácia de um método magnético e obtiveram comportamento similar ao encontrado pelos autores do presente estudo.

Figura 14. (a) Análise de FT-IR da amostra de CAM reutilizada; (b) Eficiência de remoção obtida após 15 reciclagens do adsorvente; (c) Perfis de absorção molecular por PDA das amostras de águas residuais produzidas após tempos de tratamento predeterminados, onde inseridas as eficiências após 10, 40 e 150 minutos.



Para observar o impacto da regeneração proposta, foi realizada uma nova análise de FT-IR do material. Os resultados estão ilustrados na Figura. 14b, onde é possível verificar que o processo levou à diminuição da intensidade dos picos observados no FT-IR inicial do carvão ativado, assim como observado pelos autores citados anteriormente. Além disso, é importante notar que não houve surgimento de novas bandas relevantes, o que pode indicar a eficácia do método escolhido em eliminar com sucesso os contaminantes previamente adsorvidos.

Após a realização de todos os testes descritos nas seções anteriores, foi obtido um entendimento completo da interação do adsorvente com o contaminante. Isso facilitou a definição das condições ideais para aplicação na amostra real de água produzida. A abordagem escolhida envolve o processamento do efluente bruto, removendo seletivamente óleos e graxas mais pesados por meio de um procedimento simples de decantação, utilizando uma concentração de 1 g L^{-1} do adsorvente por um período de 150 minutos. As observações dos experimentos indicam que a porcentagem de remoção predominante é alcançada nos estágios iniciais, com incrementos marginais subsequentes.

Os resultados são apresentados graficamente na Figura. 14c, ilustrando um comportamento bem parecido com a descrição mencionada anteriormente. Notavelmente, há uma resposta rápida nos primeiros 10 minutos, seguida por um processo de remoção gradual e lento até a conclusão do período prescrito. Além disso, é evidente que foram atingidas porcentagens de remoção de aproximadamente 73%, valor ligeiramente inferior ao obtido em experimentos com efluente sintético. Essa diminuição é atribuída à natureza complexa da amostra, onde moléculas de outros compostos, além do fenol, podem ocupar sítios disponíveis além das áreas de interesse primárias, resultando na redução antecipada.

No momento, poucas publicações se aprofundam no processo utilizando a mesma metodologia proposta neste artigo. No entanto, Zhai et al., 2018 utilizando processos oxidativos avançados, atingindo uma remoção de aproximadamente 70%, resultado também corroborado por de (de Brito et al., 2019) when employing one of these processes and attaining values of 67%. ao empregar um desses processos e atingir valores de 67%. Isso destaca a viabilidade da adsorção com carvão derivado de resíduos industriais, pois resultou em uma porcentagem de remoção maior em comparação com esses processos. Além disso, representa um processo de execução significativamente mais econômico e simplificado.

6 PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

De acordo com as literaturas que embasaram o presente trabalho, pode-se perceber que ainda há muito a ser explorado sobre o tema, uma vez que os artigos que existem se concentraram, em sua maioria, nos experimentos apenas em batelada e nas caracterizações do material. Dados de literatura e o presente trabalho demonstraram a grande variação nas concentrações dos compostos dissolvidos na AP e que o carvão proveniente do processo de obtenção de sílica biogênica pode ser um adsorvente promissor e efetivo a ser explorado. Sugere-se que a investigação prossiga estudando os parâmetros para aplicação do processo aqui desenvolvido em leito fixo, levantando variáveis significativas através de um planejamento de experimentos. Assim, passará a ser possível compreender a viabilidade de implementação do material em maiores escalas, chegando-se um passo mais perto da aplicação real – algo que todos almejamos em nossas pesquisas.

7 CONCLUSÕES

À luz das informações coletadas durante esta pesquisa, bem como das referências que embasaram as conclusões retiradas do processo de experimentação, pode-se verificar a viabilidade de utilização desse subproduto obtido à partir da produção de sílica biogênica como precursor de um adsorvente com características favoráveis para a remoção de fenol e TOC de água produzida. Ainda se verificou a importância da modificação proposta, que possibilitou uma melhora significativa nas características do adsorvente, o que foi comprovado pelos dados obtidos por FT-IR e EDS (onde visualizou-se a remoção dos interferentes do processo) e ainda se observou o impacto sob a área superficial, que apresentou valor de aproximadamente $1001,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, valor este que representa mais que o dobro do valor obtido para o material *in natura*. A mesma tendência de aumento ocorreu em relação ao volume dos poros, e esses dados foram corroborados com as imagens de SEM.

O material obtido, CAM, apresentou resultados compatíveis com o esperado quando analisado por XRD, onde visualizaram-se ruídos que correspondem às características amorfas do material, além de picos em 25° e $40^\circ 2\theta$ característicos de materiais carbonáceos com carbono no plano de reflexão de Braggs 002 e difração dos planos 101 e 100, respectivamente. Ainda se observou que a degradação térmica do material ocorreu em 3 estágios, onde o mais significativo (58,04%) foi referente a evaporação das ramificações terminais dos grupos carboxila, compostos orgânicos voláteis e decomposição da lignina. Para finalizar a caracterização do material, verificou-se que entre o pH 4 e 6 as cargas do material estavam em equilíbrio ou o mais perto possível disso e, ainda, que o adsorvente possuía forte presença de grupos básicos e ácidos (fenólicos, carboxílicos e lactônicos), provavelmente provenientes do método de modificação escolhido.

Quanto aos experimentos cinéticos, verificou-se que o adsorvente foi eficaz mesmo com o aumento da concentração do poluente e ainda que o melhor ajuste ocorreu para o modelo de PSO, o qual apresentou ajuste (R^2 e R^2 ajustado) superior em todos os experimentos realizados. Com os experimentos de equilíbrio, conduzidos a 20 mg L^{-1} verificou-se que o aumento da temperatura foi fator de desfavorecimento do processo, que as curvas obtidas são em sua totalidade sigmoidais e ainda que a modelagem matemática apresentou resultado não muito comum, pois 2 modelos se ajustaram igualmente aos experimentos, o que se acredita ser efeito das características do processo. Os valores obtidos por termodinâmica demonstraram que a reação foi espontânea,

termodinamicamente favorável e além disso, confirmou-se o encontrado dos estudos de equilíbrio , validando o caráter exotérmico dos ensaios e onde predominou os processos físicos (caracterizado pela reversibilidade).

Finalizando os experimentos realizados, observou-se que foi possível realizar a regeneração do material através de um método simples e ainda fazer a reutilização deste em novos processos adsorptivos conseguindo alcançar até 15 ciclos de regeneração e reuso (valor consideravelmente acima do tipicamente reportado na literatura). Na aplicação em efluente real evidenciou-se a rápida velocidade de reação e também o percentual de remoção de TOC até 73%. Diante deste cenário, acredita-se que a modificação proposta foi fundamental para o processo adsorptivo ao melhorar as propriedades que influenciam diretamente nos ensaios, tornando viável a aplicação de um resíduo sem valor agregado para o tratamento de um efluente de matriz complexa. Portanto, a associação entre os temas aqui abordados revela um grande potencial do uso dos resultados obtidos para sustentação e desenvolvimento de trabalhos futuros voltados para a aplicação em larga escala, dentro de um cenário economicamente viável.

REFERÊNCIAS

- Abbas, A. J., Gzar, H. A., & Rahi, M. N. (2021). Oilfield-produced water characteristics and treatment technologies: a mini review. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 1058(1), 012063. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/1058/1/012063>
- Abd Gami, A., Yunus Shukor, M., Abdul Khalil, K., Aini Dahalan, F., Khalid, A., & Aqlima Ahmad, S. (2014a). Phenol and Phenolic Compounds Toxicity. In *Journal of Environmental Microbiology and Toxicology* (Vol. 2, Issue 1). <http://journal.hibiscuspublisher.com>
- Abd Gami, A., Yunus Shukor, M., Abdul Khalil, K., Aini Dahalan, F., Khalid, A., & Aqlima Ahmad, S. (2014b). Phenol and Phenolic Compounds Toxicity. In *Journal of Environmental Microbiology and Toxicology* (Vol. 2, Issue 1). <http://journal.hibiscuspublisher.com>
- Adak, A., Pal, A., & Bandyopadhyay, M. (2006). Removal of phenol from water environment by surfactant-modified alumina through adsolubilization. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 277(1–3), 63–68. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.11.012>
- Adjei, M. (2021). Dealing with social acceptance: The strategies of offshore petroleum extraction companies and stakeholder attitudes in Ghana. *Extractive Industries and Society*, 8(3). <https://doi.org/10.1016/j.exis.2021.100922>
- Ahmad, A., Jini, D., Aravind, M., Parvathiraja, C., Ali, R., Kiyani, M. Z., & Alothman, A. (2020). A novel study on synthesis of egg shell based activated carbon for degradation of methylene blue via photocatalysis. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(12), 8717–8722. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.10.002>
- Aitani, A. M. (2004). *Oil Refining and Products*.
- Aizudin, M., Alias, N. H., Ng, Y. X. A., Mahmud Fadzuli, M. H., Ang, S. C., Ng, Y. X., Poolamuri Pottammel, R., Yang, F., & Ang, E. H. (2022). Membranes prepared from graphene-based nanomaterials for water purification: a mini-review. In *Nanoscale* (Vol. 14, Issue 48, pp. 17871–17886). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/d2nr05328d>
- Al Kausor, M., Sen Gupta, S., Bhattacharyya, K. G., & Chakraborty, D. (2022). Montmorillonite and modified montmorillonite as adsorbents for removal of water soluble organic dyes: A review on current status of the art. In *Inorganic Chemistry Communications* (Vol. 143). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109686>
- Alghamdi, A. A., Al-Odayni, A. B., Saeed, W. S., Al-Kahtani, A., Alharthi, F. A., & Aouak, T. (2019). Efficient adsorption of lead (II) from aqueous phase solutions using polypyrrole-based activated carbon. *Materials*, 12(12). <https://doi.org/10.3390/ma12122020>
- Ali, R., Aslam, Z., Shawabkeh, R. A., Asghar, A., & Hussein, I. A. (2020). BET, FTIR, and RAMAN characterizations of activated carbon from waste oil fly ash. *Turkish Journal of Chemistry*, 44(2), 279–295. <https://doi.org/10.3906/KIM-1909-20>
- Allahkarami, E., Dehghan Monfared, A., Silva, L. F. O., & Dotto, G. L. (2022). Lead ferrite-activated carbon magnetic composite for efficient removal of phenol from aqueous solutions: synthesis, characterization, and adsorption studies. *Scientific Reports*, 12(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-022-15077-x>
- 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). <https://doi.org/10.1038/s41598-023-27507-5>

- Allwar, A. (2012). Characteristics of Pore Structures and Surface Chemistry of Activated Carbons by Physisorption, Ftir And Boehm Methods. In *IOSR Journal of Applied Chemistry (IOSRJAC)* (Vol. 2, Issue 1). www.iosrjournals.org
- Alzahrani, S., & Mohammad, A. W. (2014). Challenges and trends in membrane technology implementation for produced water treatment: A review. In *Journal of Water Process Engineering* (Vol. 4, Issue C, pp. 107–133). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.09.007>
- Amakiri, K. T., Canon, A. R., Molinarim, M., & Angelis-Dimakis, A. (2022). Amakiri 2022. *Chemosphere*, 1–20.
- Ang, E. H., & Chew, J. W. (2019). Two-Dimensional Transition-Metal Dichalcogenide-Based Membrane for Ultrafast Solvent Permeation. *Chemistry of Materials*, 31(24), 10002–10007. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b01873>
- Ang, E. H., Tan, Y. Z., & Chew, J. W. (2019). A three-dimensional plasmonic spacer enables highly efficient solar-enhanced membrane distillation of seawater. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(17), 10206–10211. <https://doi.org/10.1039/c8ta11896e>
- Ang, E. H., Velioğlu, S., & Chew, J. W. (2019). Tunable affinity separation enables ultrafast solvent permeation through layered double hydroxide membranes. *Journal of Membrane Science*, 591. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117318>
- Ang, H., & Hong, L. (2017). Engineering defects into nickel-based nanosheets for enhanced water permeability. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(39), 20598–20602. <https://doi.org/10.1039/c7ta06908a>
- Ani, M. O., Menkiti, M. C., & Emembolu, L. N. (2024). Characterizations of a functionalized disused plastic-derived membrane and investigation of the effects of process variables on its adsorptive uptake of Pb²⁺ from simulated effluent using response surface methodology. *Waste Management Bulletin*, 2(2), 66–82. <https://doi.org/10.1016/j.wmb.2024.03.005>
- ANP. (2022). -Produção nacional PÁGINA INICIAL 2 NAVEGAÇÃO 3 BUSCA 4 MAPA DO SITE 5. https://www.gov.br/anp/pt-br/canais_atendimento/imprensa/noticias-comunicados/producao-de-petroleo-e-gas-teve-recorde-em-2020-e-aumentou-52-71-em-relacao-a-2010
- ARAKAWA, F. S., SHIMABUKU, Q. L., YAMAGUCHI, N. U., GOMES, R. D., CAMACHO, F. P., MORETI, L. O. R., BUENO, M. R., SANTOS, T. R. T., SILVEIRA, C., SANTOS, O. A. A., & BERGAMASCO, R. (2015). MODIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO IMPREGNADO COM Ag e Cu PARA UTILIZAÇÃO NO TRATAMENTO DE ÁGUA. 7722–7729. <https://doi.org/10.5151/chemeng-cobeq2014-0822-23534-148808>
- Arshad, S., Imran Arshad, M., Rehman, A. U., Amin, N., & Ajaz-un-Nabi, M. (2024). Graphene nanoplatelets/Li-Mg-Sm spinel ferrite nanocomposites with improved dielectric and magnetic properties. *Materials Science and Engineering: B*, 299. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2023.117019>
- Bader, M. S. H. (2007). Seawater versus produced water in oil-fields water injection operations. *Desalination*, 208(1–3), 159–168. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.05.024>
- Bashar, K. A., Lakshminarayana, G., Baki, S. O., Mohammed, A. B. F. A., Caldiño, U., Meza-Rocha, A. N., Singh, V., Kityk, I. V., & Mahdi, M. A. (2019). Tunable white-light emission from Pr³⁺/Dy³⁺ co-doped B₂O₃ - TeO₂ - PbO - ZnO - Li₂O - Na₂O glasses. *Optical Materials*, 88, 558–569. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.12.028>
- Bilardo, R., Traldi, F., Vdovchenko, A., & Resmini, M. (2022). Influence of surface chemistry and morphology of nanoparticles on protein corona formation. In *Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology* (Vol. 14, Issue 4). John Wiley and Sons Inc. <https://doi.org/10.1002/wnan.1788>

- Boehm, H. P. (1994). SOME ASPECTS OF THE SURFACE CHEMISTRY OF CARBON BLACKS AND OTHER CARBONS. In *Carbon* (Vol. 32, Issue 5).
- Boehm, H.-P. (2008). *Adsorption by carbons*. Elsevier.
- Boniila-Petriciolet, A., Mendoza-Castilho, D., Dotto, G. L., & Duran-Valle, C. J. (2019). ADSORPTION IN WATER TREATMENT. *IAHS-AISH Publication (International Association of Hydrological Sciences-Association Internationale Des Sciences Hydrologiques)*, 1–21. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-409547-2.14390-2>
- Bonilla-Petriciolet, A., Mendoza-Castillo, D. I., & Reynel-Ávila, H. E. (2017a). Adsorption processes for water treatment and purification. In *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*. Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-58136-1>
- Bonilla-Petriciolet, A., Mendoza-Castillo, D. I., & Reynel-Ávila, H. E. (2017b). Adsorption processes for water treatment and purification. In *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*. Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-58136-1>
- Carlos Leite, L., Dias Seabra Pereira, C., José Valadão, S., Sanzi Cortez, F., & Hermes Pusceddu, F. (2012). *Avaliação Ecotoxicológica de Compostos Fenólicos em Ambientes Marinhos* (Vol. 1, Issue 2).
- Carmo, S. Do, Alves Neto, T. L., Oliveira, G. N., Castro, V. D. de, & Figueiredo, K. C. de S. (2017). TRATAMENTO DE ÁGUA PRODUZIDA DE PETRÓLEO UTILIZANDO MICROFILTRAÇÃO. *E-Xacta*, 10(2), 95. <https://doi.org/10.18674/exacta.v10i2.2178>
- Chen, H., Zhao, Y., & Wang, A. (2007). Removal of Cu(II) from aqueous solution by adsorption onto acid-activated palygorskite. *Journal of Hazardous Materials*, 149(2), 346–354. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.03.085>
- Chen, M., Tang, R., Fu, G., Xu, B., Zhu, P., Qiao, S., Chen, X., Xu, B., Qin, Y., Lu, C., Hang, B., Xia, Y., & Wang, X. (2013). Association of exposure to phenols and idiopathic male infertility. *Journal of Hazardous Materials*, 250–251, 115–121. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.01.061>
- Cheng, W., Zhao, M., Lai, Y., Wang, X., Liu, H., Xiao, P., Mo, G., Liu, B., & Liu, Y. (2024). Recent advances in battery characterization using in situ XAFS, SAXS, XRD, and their combining techniques: From single scale to multiscale structure detection. In *Exploration* (Vol. 4, Issue 1). John Wiley & Sons Inc. <https://doi.org/10.1002/EXP.20230056>
- Christofidis, D. (2003). 20180507_bahiaanaliseedados_v.13_n.especial2003_p.371_382_.pdf. *Bahia Análises & Dados*, 13, 371–382.
- Clark, C. E., & Veil, J. A. (2009). 64622. *Argonne National Laboratory*, 1–60.
- Coats, A. W., & Redfern, J. P. (1963). Thermogravimetric analysis. A review. *The Analyst*, 88(1053), 906–924. <https://doi.org/10.1039/AN9638800906>
- Cooper, C. M., Mccall, J., Stokes, S. C., Mckay, C., Bentley, M. J., Rosenblum, J. S., Blewett, T. A., Huang, Z., Miara, A., Talmadge, M., Evans, A., Sitterley, K. A., Kurup, P., Stokes-Draut, J. R., Macknick, J., Borch, T., Cath, T. Y., & Katz, L. E. (2021). *Supporting Information Oil and Gas Produced Water Reuse: Opportunities, Treatment Needs, and Challenges Special Issue on Technology Baselines and Innovation Priorities for Treatment and Supply*. <https://doi.org/10.1016/j.scit>
- da Silva, M. C. F., Lütke, S. F., Nascimento, V. X., Lima, É. C., Silva, L. F. O., Oliveira, M. L. S., & Dotto, G. L. (2023). Activated carbon prepared from Brazil nut shells towards phenol removal from aqueous solutions. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(34), 82795–82806. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-28268-4>

- de Brito, J. F., Bessegato, G. G., de Toledo e Souza, P. R. F., Viana, T. S., de Oliveira, D. P., Martínez-Huitle, C. A., & Zanoni, M. V. B. (2019). Combination of Photoelectrocatalysis and Ozonation as a Good Strategy for Organics Oxidation and Decreased Toxicity in Oil-Produced Water. *Journal of The Electrochemical Society*, *166*(5), H3231–H3238. <https://doi.org/10.1149/2.0331905jes>
- Dehmani, Y., Dridi, D., Lamhasni, T., Abouarnadasse, S., Chtourou, R., & Lima, E. C. (2022). Review of phenol adsorption on transition metal oxides and other adsorbents. In *Journal of Water Process Engineering* (Vol. 49). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102965>
- Dias, J. M., Alvim-Ferraz, M. C. M., Almeida, M. F., Rivera-Utrilla, J., & Sánchez-Polo, M. (2007). Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. In *Journal of Environmental Management* (Vol. 85, Issue 4, pp. 833–846). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2007.07.031>
- Dizaji, H. B., Zeng, T., Hartmann, I., Enke, D., Schliermann, T., Lenz, V., & Bidabadi, M. (2019). Generation of high quality biogenic silica by combustion of rice husk and rice straw combined with pre- and post-treatment strategies-A review. In *Applied Sciences (Switzerland)* (Vol. 9, Issue 6). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/app9061083>
- dos Santos, E. V., Bezerra Rocha, J. H., de Araújo, D. M., de Moura, D. C., & Martínez-Huitle, C. A. (2014). Decontamination of produced water containing petroleum hydrocarbons by electrochemical methods: A minireview. *Environmental Science and Pollution Research*, *21*(14), 8432–8441. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2780-4>
- Dotto, G. L., Gonçalves, J. O., Cadaval, T. R. S., & Pinto, L. A. A. (2013). Biosorption of phenol onto bionanoparticles from *Spirulina* sp. LEB 18. *Journal of Colloid and Interface Science*, *407*, 450–456. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.06.044>
- Dotto, G. L., & McKay, G. (2020). Current scenario and challenges in adsorption for water treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *8*(4). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103988>
- Dotto, G. L., Meili, L., De Souza Abud, A. K., Tanabe, E. H., Bertuol, D. A., & Foletto, E. L. (2016). Comparison between Brazilian agro-wastes and activated carbon as adsorbents to remove Ni(II) from aqueous solutions. *Water Science and Technology*, *73*(11), 2713–2721. <https://doi.org/10.2166/wst.2016.095>
- Duan, Z., Zhang, W., Lu, M., Shao, Z., Huang, W., Li, J., Li, Y., Mo, J., Li, Y., & Chen, C. (2020). Magnetic Fe₃O₄/activated carbon for combined adsorption and Fenton oxidation of 4-chlorophenol. *Carbon*, *167*, 351–363. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.05.106>
- Dutta, T., Kim, T., Vellingiri, K., Tsang, D. C. W., Shon, J. R., Kim, K. H., & Kumar, S. (2019). Recycling and regeneration of carbonaceous and porous materials through thermal or solvent treatment. *Chemical Engineering Journal*, *364*, 514–529. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.049>
- Efremenko, I., & Sheintuch, M. (2006). Predicting solute adsorption on activated carbon: Phenol. *Langmuir*, *22*(8), 3614–3621. <https://doi.org/10.1021/la052100u>
- Elwakeel, K. Z. (2009). Removal of Reactive Black 5 from aqueous solutions using magnetic chitosan resins. *Journal of Hazardous Materials*, *167*(1–3), 383–392. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.051>
- Elyoussfi, A., Azghay, I., Dadou, S., Daoudi, W., Ahari, M., Amhamdi, H., Benchat, N., El Aotiaoui, A., Salhi, A., & Dafali, A. (2023). S0022286023011183. *Journal of Molecular Structure*, *1291*.
- Fakhru'l-Razi, A., Pendashteh, A., Abdullah, L. C., Biak, D. R. A., Madaeni, S. S., & Abidin, Z. Z. (2009). Review of technologies for oil and gas produced water

- treatment. In *Journal of Hazardous Materials* (Vol. 170, Issues 2–3, pp. 530–551). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.044>
- Falsafi, Z., Raofie, F., Kazemi, H., & Ariya, P. A. (2020). Simultaneous extraction and fractionation of petroleum biomarkers from tar balls and crude oils using a two-step sequential supercritical fluid extraction. *Marine Pollution Bulletin*, 159. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111484>
- Filho, J. H., Gobbi, A., Pereira, E., Quarcioni, V. A., & De Medeiros, M. H. F. (2017). Atividade pozolânica de adições minerais para cimento portland (Parte i): índice de atividade pozolânica (IAP) com cal, difração de raios-x (DRX), termogravimetria (TG/DTG) e chapelle modificado. *Revista Materia*, 22(3). <https://doi.org/10.1590/S1517-707620170003.0206>
- Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. In *Chemical Engineering Journal* (Vol. 156, Issue 1, pp. 2–10). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>
- Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2012). Preparation, characterization and evaluation of adsorptive properties of orange peel based activated carbon via microwave induced K₂CO₃ activation. *Bioresource Technology*, 104, 679–686. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.10.005>
- Forse, A. C., Colwell, K. A., Gonzalez, M. I., Benders, S., Torres-Gavosto, R. M., Blümich, B., Reimer, J. A., & Long, J. R. (2020). Influence of Pore Size on Carbon Dioxide Diffusion in Two Isoreticular Metal-Organic Frameworks. *Chemistry of Materials*, 32(8), 3570–3576. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c00745>
- Franco, D. S. P., Georgin, J., Netto, M. S., Allasia, D., Oliveira, M. L. S., Foletto, E. L., & Dotto, G. L. (2021). Highly effective adsorption of synthetic phenol effluent by a novel activated carbon prepared from fruit wastes of the Ceiba speciosa forest species. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(5). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105927>
- Fungaro, D. A. (2011). Adsorption of anionic dyes from aqueous solution on zeolite from fly ash-iron oxide magnetic nanocomposite. *Journal of Atomic and Molecular Sciences*, 2(4), 305–316. <https://doi.org/10.4208/jams.032211.041211a>
- Gama, B. M. V., Sales, D. C. S., Nascimento, G. E., Rodriguez-Díaz, J. M., Barbosa, C. M. B. M., Duarte, M. M. M. B., Rodriguez-Diaz, J., & Duarte, M. (2022). PUBLICATION SUPPORT INFORMATION Modeling mono and multi-component adsorption of phenol and cadmium from aqueous solution by peanut shell biochar.
- Genethliou, C., Lazaratou, C. V., Triantaphyllidou, I. E., Xanthaki, E., Mourgkogiannis, N., Sygellou, L., Tekerlekopoulou, A. G., Koutsoukos, P., & Vayenas, D. V. (2022). Adsorption studies using natural palygorskite for the treatment of real sanitary landfill leachate. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(5). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108545>
- Ghafoori, S., Omar, M., Koutahzadeh, N., Zendejboudi, S., Malhas, R. N., Mohamed, M., Al-Zubaidi, S., Redha, K., Baraki, F., & Mehrvar, M. (2022). New advancements, challenges, and future needs on treatment of oilfield produced water: A state-of-the-art review. In *Separation and Purification Technology* (Vol. 289). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.120652>
- Giles, C. H., MacEwan, T. H., Nakhwa, S. N., & Smith, D. (1960). 786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 3973–3993. <https://doi.org/10.1039/jr9600003973>
- Goortani, B. M., Mendoza, N., & Proulx, P. (2006). Synthesis of SiO₂ nanoparticles in RF plasma reactors: Effect of feed rate and quench gas injection. *International*

- Journal of Chemical Reactor Engineering*, 4, 1–16. <https://doi.org/10.2202/1542-6580.1330>
- Guerra, R. (2000). *Ecotoxicological and chemical evaluation of phenolic compounds in industrial euent*s. www.elsevier.com/locate/chemosphere
- Guleria, T., van den Broeke, J., Platteau, I., Rijnaarts, T., Alhadidi, A., Gutierrez, L., & Cornelissen, E. (2024). Water reuse and resource recovery from greenhouse wastewater by capacitive electrodialysis at pilot scale. *Desalination*, 583. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2024.117669>
- Guo, D., Li, Y., Cui, B., Hu, M., Luo, S., Ji, B., & Liu, Y. (2020). Natural adsorption of methylene blue by waste fallen leaves of Magnoliaceae and its repeated thermal regeneration for reuse. *Journal of Cleaner Production*, 267. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121903>
- Gupta, S., Palansooriya, K. N., Dissanayake, P. D., Ok, Y. S., & Kua, H. W. (2020). Carbonaceous inserts from lignocellulosic and non-lignocellulosic sources in cement mortar: Preparation conditions and its effect on hydration kinetics and physical properties. *Construction and Building Materials*, 264. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120214>
- Gustavo, B., Bezerra, P., Kaline, I., Oliveira, S., Araújo Da Costa, V., Ribeiro Da Silva, D., Berenice, S., & Pergher, C. (2016). *REMOÇÃO DE METAIS TÓXICOS DE ÁGUA PRODUZIDA EMPREGANDO ZEOLITA A Toxic Metal Removal from produced water using Zeolite A*.
- Han, J., Zhang, L., Zhao, B., Qin, L., Wang, Y., & Xing, F. (2019). The N-doped activated carbon derived from sugarcane bagasse for CO₂ adsorption. *Industrial Crops and Products*, 128, 290–297. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.11.028>
- Hansch, C., Mckarns, S. C., Smith, C. J., & Doolittle, D. J. (2000). Comparative QSAR evidence for a free-radical mechanism of phenol-induced toxicity. In *Chemico-Biological Interactions* (Vol. 127). www.elsevier.com/locate/chembiont
- Hiemstra, T., Van Riemsdijk, W. H., & Bolt, G. H. (1989). *Multisite Proton Adsorption Modeling at the Solid/Solution Interface of (Hydr)oxides: A New Approach I. Model Description and Evaluation of Intrinsic Reaction Constants*.
- Ho, Y. S., & McKay, G. (1998). A Comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Process Safety and Environmental Protection*, 76(4), 332–340. <https://doi.org/10.1205/095758298529696>
- Hongxu, C., Azis, R., Zaid, M., Matori, K., & Ismail, I. (2023). Influence of sintering temperature on structure, physical, and optical properties of wollastonite based glass-ceramic derived from waste eggshells and waste soda-lime-silica glasses. *Science of Sintering*, 00, 41–41. <https://doi.org/10.2298/sos230701041h>
- Huang, G. G., Liu, Y. F., Wu, X. X., & Cai, J. J. (2019). Activated carbons prepared by the KOH activation of a hydrochar from garlic peel and their CO₂ adsorption performance. *Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Materials*, 34(3), 247–257. [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(19\)60014-4](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(19)60014-4)
- Huang, L., Lv, Y., Wu, S., Liu, P., Xiong, W., Hao, F., & Luo, H. (2019). Activated carbon supported bimetallic catalysts with combined catalytic effects for aromatic nitro compounds hydrogenation under mild conditions. *Applied Catalysis A: General*, 577, 76–85. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.03.017>
- Hussain, A., Dores, R., Katebah, M., & Adham, S. (2012). Advanced Water Treatment Technologies for Produced Water. In *Proceedings of the 3rd Gas Processing Symposium* (pp. 102–109). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59496-9.50016-3>
- Ibrahim, M. A., Jaafar, M. Z., Yusof, M. A. M., Shye, C. A., & Idris, A. K. (2023). Influence of size and surface charge on the adsorption behaviour of silicon dioxide

- nanoparticles on sand particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 674. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.131943>
- Igunnu, E. T., & Chen, G. Z. (2014). Produced water treatment technologies. *International Journal of Low-Carbon Technologies*, 9(3), 157–177. <https://doi.org/10.1093/ijlct/cts049>
- Iwanow, M., Gärtner, T., Sieber, V., & König, B. (2020). Activated carbon as catalyst support: Precursors, preparation, modification and characterization. In *Beilstein Journal of Organic Chemistry* (Vol. 16, pp. 1188–1202). Beilstein-Institut Zur Forderung der Chemischen Wissenschaften. <https://doi.org/10.3762/bjoc.16.104>
- Jain, M., Khan, S. A., Sahoo, A., Dubey, P., Pant, K. K., Ziora, Z. M., & Blaskovich, M. A. T. (2022). Statistical evaluation of cow-dung derived activated biochar for phenol adsorption: Adsorption isotherms, kinetics, and thermodynamic studies. *Bioresource Technology*, 352. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127030>
- Jayaraman, S., Singh, R. K., & Ali, S. (2019). *Soil properties under different land use systems in parts of Chambal Region of Rajasthan*. <https://www.researchgate.net/publication/309413646>
- Jesintha, V., Mahalakshmi, M., Meera, A., & Neppolian, B. (2024). S0272884224015827. *Ceramics International*, 50(13), 24626–24637.
- Jiang, J., Zhang, S., Longhurst, P., Yang, W., & Zheng, S. (2021). Molecular structure characterization of bituminous coal in Northern China via XRD, Raman and FTIR spectroscopy. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 255. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.119724>
- Jiao, X., Liu, X., Ji, Y., Yang, S., Yang, S., Feng, P., Sun, D., Ran, Q., Liu, W., Yu, X., & Zhang, Y. (2023). Surface chemistry regulation of nanoparticle coatings on activated carbons for rapid and long-lasting adsorption of organic pollutants. *Journal of Cleaner Production*, 414. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.137717>
- Jiménez, S., Micó, M. M., Arnaldos, M., Medina, F., & Contreras, S. (2018). State of the art of produced water treatment. In *Chemosphere* (Vol. 192, pp. 186–208). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.10.139>
- Kastanaki, E., Vamvuka, D., Panagiotis, G., & Kakaras, E. (2002). Thermogravimetric studies of the behavior of lignite–biomass blends during devolatilization. *Fuel Processing Technology*, 77, 159–166. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(02\)00049-8](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(02)00049-8)
- Khader, E. H., Mohammed, T. J., Mirghaffari, N., Salman, A. D., Juzsakova, T., & Abdullah, T. A. (2022). Removal of organic pollutants from produced water by batch adsorption treatment. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 24(2), 713–720. <https://doi.org/10.1007/s10098-021-02159-z>
- Khan, H., Yerramilli, A. S., D'Oliveira, A., Alford, T. L., Boffito, D. C., & Patience, G. S. (2020). Experimental methods in chemical engineering: X-ray diffraction spectroscopy—XRD. In *Canadian Journal of Chemical Engineering* (Vol. 98, Issue 6, pp. 1255–1266). Wiley-Liss Inc. <https://doi.org/10.1002/cjce.23747>
- Khandaker, S., Willott, J. D., Webber, G. B., & Wanless, E. J. (2024). Adsorption of polyacrylamides on mineral oxides: Effect of solution pH and polymer molecular weight. *Minerals Engineering*, 206. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2023.108547>
- Khannanov, A., Nekljudov, V. V., Gareev, B., Kiiamov, A., Tour, J. M., & Dimiev, A. M. (2017). Oxidatively modified carbon as efficient material for removing radionuclides from water. *Carbon*, 115, 394–401. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.01.025>
- Khoshnood Motlagh, E., Sharifian, S., & Asasian-Kolur, N. (2021). Alkaline activating agents for activation of rice husk biochar and simultaneous bio-silica extraction. *Bioresource Technology Reports*, 16. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2021.100853>

- Klismann, W., Campos, S., Filipe, |, Buarque, S., Oliveira, R., Júnior, M., Daniel, |, Silva, P., Denise, |, & Ruzene, S. (2012). *ESTUDO SoBRE AS pRINcIpAIS TEcNologIAS pARA TRATAmENTO DA ágUA pRoDUZIDA Engenharia de Petróleo*.
- Kothavale, V. P., Sharma, A., Dhavale, R. P., Chavan, V. D., Shingte, S. R., Selyshchev, O., Dongale, T. D., Park, H. H., Zahn, D. R. T., Salvan, G., & Patil, P. B. (2023). Carboxyl and thiol-functionalized magnetic nanoadsorbents for efficient and simultaneous removal of Pb(II), Cd(II), and Ni(II) heavy metal ions from aqueous solutions: Studies of adsorption, kinetics, and isotherms. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 172. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2022.111089>
- Kovács, N., Maász, G., Galambos, I., Gerencsér-Berta, R., Mihály, J., & Tombácz, E. (2024). Glyphosate/AMPA adsorption on magnetite under different conditions: The effect of pH and electrolytes. *Journal of Molecular Liquids*, 393. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.123674>
- Kumar Mishra, R., Singh, B., & Acharya, B. (2024). A comprehensive review on activated carbon from pyrolysis of lignocellulosic biomass: An application for energy and the environment. *Carbon Resources Conversion*, 100228. <https://doi.org/10.1016/j.crcon.2024.100228>
- Kushwaha, J. P., Srivastava, V. C., & Mall, I. D. (2010). Treatment of dairy wastewater by commercial activated carbon and bagasse fly ash: Parametric, kinetic and equilibrium modelling, disposal studies. *Bioresource Technology*, 101(10), 3474–3483. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.002>
- Lagergren, S. (1899). zur-theorie-der-sogenannt-adsorption-gelster-stoffe-1907. *Colloid Ans Polymer Science*, 24, 174–175.
- Lan, G., Li, J., Zhang, G., Ruan, J., Lu, Z., Jin, S., Cao, D., & Wang, J. (2021). Thermal decomposition mechanism study of 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO): Combined TG-FTIR-MS techniques and ReaxFF reactive molecular dynamics simulations. *Fuel*, 295. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120655>
- Lee, S. M., Lee, S. H., & Roh, J. S. (2021). Analysis of activation process of carbon black based on structural parameters obtained by XRD analysis. *Crystals*, 11(2), 1–11. <https://doi.org/10.3390/cryst11020153>
- Lin, Y. T., Zoba, A. N., Smith, N. J., Banerjee, J., Antony, A. C., Agnello, G., & Kim, S. H. (2024). Surface chemistry, water adsorption/desorption, and electrostatic charging behavior of display glass panel: Effect of rinsing solution pH. *Applied Surface Science*, 651. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.159204>
- Liu, Q., Yang, P., Tu, W., Sun, H., Li, S., & Zhang, Y. (2023). S2214714423006682. *Journal of Water Process Engineering*, 1–16.
- Liu, Y. (2009). Is the free energy change of adsorption correctly calculated? *Journal of Chemical and Engineering Data*, 54(7), 1981–1985. <https://doi.org/10.1021/je800661q>
- Lordêlo, B., Silva, C., Silva Costa, M. ;, Dos, R. ;, Santana, S., Bello Koblitz, A. ;, & Gabriela, M. (2010). *Semina: Ciências Agrárias*. <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=445744097017>
- Lu, P., Wu, R., Xu, G., & Wang, G. (2024). Influencing factors and identifying precursors in phenolic compounds formation from tobacco extracts pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 180. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2024.106549>
- Lunagariya, D. D., Patel, K. G., Singh, S., Parekh, V. B., & Ahlawat, T. R. (2020). A Review on Adsorption and Desorption of Different Pesticides in Various Soil. *International Research Journal of Pure and Applied Chemistry*, 35–41. <https://doi.org/10.9734/irjpac/2020/v21i2430332>

- Luo, Y., Li, R., Sun, X., Liu, X., & Li, D. (2019). The roles of phosphorus species formed in activated biochar from rice husk in the treatment of landfill leachate. *Bioresource Technology*, 288. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121533>
- Marín-Beltrán, I., Demaria, F., Ofelio, C., Serra, L. M., Turiel, A., Ripple, W. J., Mukul, S. A., & Costa, M. C. (2022). Scientists' warning against the society of waste. In *Science of the Total Environment* (Vol. 811). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151359>
- Martins, S. S. da S., Azevedo, M. O. de, Silva, M. P. da, & Silva, V. P. da. (2015). PRODUÇÃO DE PETRÓLEO E IMPACTOS AMBIENTAIS: ALGUMAS CONSIDERAÇÕES. *HOLOS*, 6, 54. <https://doi.org/10.15628/holos.2015.2201>
- Martins, T. A., de Sá, F. P., Pereira, J., & de Oliveira, T. F. (2024). Use of murici (*Byrsonima crassifolia*) and jabuticaba (*Plinia cauliflora*) residues in the preparation of porous materials: Effect of pH on the adsorption efficiency of the contaminants phenol, diethylphthalate and amoxicillin. *Desalination and Water Treatment*, 317. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100110>
- Mashoene, T. N., Leudjo Taka, A., Akpotu, S. O., Lawal, I. A., & Klink, M. J. (2023). Surface Modification of Tea-Waste-Based Biochar Adsorbent: Synthesis, Characterization, and Batch Adsorption for the Removal of Zidovudine ARV Drug and Phenol. *Applied Sciences (Switzerland)*, 13(13). <https://doi.org/10.3390/app13137493>
- Matos, S. M. S., & dos Santos, A. C. (2018). Modernity and the ecological crisis: From uncertainty of risk to ethical responsibility. *Trans/Form/Acao*, 41(2), 197–216. <https://doi.org/10.1590/0101-3173.2018.v41n2.11.p197>
- Mcneely, J. A. (2020). Today's protected areas: supporting a more sustainable future for humanity. *Integrative Zoology*, 15(6), 603–616. <https://doi.org/10.1111/1749-4877.12451>
- Melo, J. M., Lütke, S. F., Igansi, A. V., Franco, D. S. P., Vicenti, J. R. M., Dotto, G. L., Pinto, L. A. A., Cadaval, T. R. S., & Felipe, C. A. S. (2024). Mass transfer and equilibrium modelings of phenol adsorption on activated carbon from olive stone. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 680. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.132628>
- Migliorin, L. S., Franco, D. S. P., Knani, S., Georgin, J., Vieira, L. A., Monteiro, M. R., Jahn, S. L., & Dotto, G. L. (2022). Application of mesoporous zeolite Socony Mobil-5 (ZSM-5) as an adsorbent material for the removal of naphthenic acid present in oil-produced water. *Microporous and Mesoporous Materials*, 344. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.112216>
- Mohamad Said, K. A., Ismail, A. F., Abdul Karim, Z., Abdullah, M. S., & Hafeez, A. (2021). A review of technologies for the phenolic compounds recovery and phenol removal from wastewater. In *Process Safety and Environmental Protection* (Vol. 151, pp. 257–289). Institution of Chemical Engineers. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.05.015>
- Mohammadkhani, Z., Abedi, S., Morsali, A., Abbasi, A. R., Ebrahimzadeh, M. E., Babaei, F., & Khanpour Matikolaei, M. (2019). Effects of pore size and surface area on CH₄ and CO₂ capture in mesostructured MIL-101. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 16(1), 137–142. <https://doi.org/10.1007/s13738-018-1490-0>
- Mohd, A. (2022). Presence of phenol in wastewater effluent and its removal: an overview. In *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* (Vol. 102, Issue 6, pp. 1362–1384). Taylor and Francis Ltd. <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1738412>
- Mota de Oliveira, N., Pedro da Silva, M., & Alves Carneiro, V. (2013). *Reuso da água: um novo paradigma de sustentabilidade*.

- Motta, A. R., Borges, C., Kiperstok, A., Esquerre, K. P., Araujo, P., & Branco, L. (2013). download. *Eng Sanit Ambient*, 18(2), 15–26.
- Nasiri, M., & Jafari, I. (2017). Produced water from oil-gas plants: A short review on challenges and opportunities. In *Periodica Polytechnica Chemical Engineering* (Vol. 61, Issue 2, pp. 73–81). Budapest University of Technology and Economics. <https://doi.org/10.3311/PPch.8786>
- Nassar, N. N. (2012). Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies on the adsorptive removal of nickel, cadmium and cobalt from wastewater by superparamagnetic iron oxide nanoadsorbents. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 90(5), 1231–1238. <https://doi.org/10.1002/cjce.20613>
- Neff, J., Lee, K., & DeBlois, E. M. (2011). Produced Water: Overview of Composition, Fates, and Effects. In *Produced Water* (pp. 3–54). Springer New York. https://doi.org/10.1007/978-1-4614-0046-2_1
- Nwabanne, J. T., Iheanacho, O. C., Obi, C. C., & Onu, C. E. (2022). Linear and nonlinear kinetics analysis and adsorption characteristics of packed bed column for phenol removal using rice husk-activated carbon. *Applied Water Science*, 12(5). <https://doi.org/10.1007/s13201-022-01635-1>
- Nychas, G. J. E. (1995). Natural antimicrobials from plants. In *New Methods of Food Preservation* (pp. 58–89). Springer US. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-2105-1_4
- Oliveira Neto, G. C. de, Cesar da Silva, P., Tucci, H. N. P., & Amorim, M. (2021). Reuse of water and materials as a cleaner production practice in the textile industry contributing to blue economy. *Journal of Cleaner Production*, 305. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127075>
- Olsen, T. (2014). article-an-oil-refinery-walk-through-en-38066. *Chemical Engineering Progress*, 34–40.
- Ontiveros-Rosales, M., Espinoza-Vázquez, A., Rodríguez Gómez, F. J., Valdez-Rodríguez, S., Miralrio, A., Acosta-García, B. A., & Castro, M. (2022). Imidazolate of 1-butyl-3-ethyl imidazole as corrosion inhibitor on API 5L X52 steel in NaCl saturated with CO₂. *Journal of Molecular Liquids*, 363. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119826>
- Ozgun, H., Ersahin, M. E., Erdem, S., Atay, B., Kose, B., Kaya, R., Altinbas, M., Sayili, S., Hoshan, P., Atay, D., Eren, E., Kinaci, C., & Koyuncu, I. (2013). Effects of the pre-treatment alternatives on the treatment of oil-gas field produced water by nanofiltration and reverse osmosis membranes. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 88(8), 1576–1583. <https://doi.org/10.1002/jctb.4007>
- Panigrahy, N., Priyadarshini, A., Sahoo, M. M., Verma, A. K., Daverey, A., & Sahoo, N. K. (2022). A comprehensive review on eco-toxicity and biodegradation of phenolics: Recent progress and future outlook. In *Environmental Technology and Innovation* (Vol. 27). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102423>
- Patni, H., & Ragunathan, B. (2023). Recycling and re-usage of oilfield produced water – A review. *Materials Today: Proceedings*, 77, 307–313. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.11.372>
- Piccin, J. S., Cadaval, T. R. S. A., De Pinto, L. A. A., & Dotto, G. L. (2017). Adsorption isotherms in liquid phase: Experimental, modeling, and interpretations. In *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification* (pp. 19–51). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-58136-1_2
- Piccin, J. S., Dotto, G. L., & Pinto, L. A. A. (2011). ADSORPTION ISOTHERMS AND THERMOCHEMICAL DATA OF FD&C RED N° 40 BINDING BY CHITOSAN. 28(02), 295–304. www.abeq.org.br/bjche
- Radke, C. J., & Prausnitz, J. M. (1972). Physical Adsorption of Gases. In *Ind. Eng. Chem. Fundam* (Vol. 22, Issue 4). Publishers.

- Rápó, E., & Tonk, S. (2021). Factors affecting synthetic dye adsorption; desorption studies: A review of results from the last five years (2017–2021). In *Molecules* (Vol. 26, Issue 17). MDPI. <https://doi.org/10.3390/molecules26175419>
- Rashid, R., Shafiq, I., Akhter, P., Muhammad, & Iqbal, J., & Hussain, M. (2021). *A state-of-the-art review on wastewater treatment techniques: the effectiveness of adsorption method*. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-12395-x/Published>
- Redlich, O., & Peterson, D. L. (1959). A USEFUL ADSORPTION ISOTHERM. In *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed* (Vol. 63).
- Rich, D., Andiroglu, E., Gallo, K., & Ramanathan, S. (2023). A review of water reuse applications and effluent standards in response to water scarcity. In *Water Security* (Vol. 20). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.wasec.2023.100154>
- Robles Mentored, J. O., & Regalbuto, J. R. (2004). *The Engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation for application on Proton Exchange Fuel Cell Membrane (PEFCM)*.
- Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K. S. W., Llewellyn, P., Maurin, G., York, N., Oxford, •, Paris, •, San, •, San, D., & Sydney, F. •. (1999). *Adsorption by Powders and Porous Solids Principles, Methodology and Applications Second edition*.
- Roy, D., Roy, B., & Manna, A. K. (2023). Pyrolyzed mesoporous activated carbon preparation from natural rubber common effluent biosludge: Characterization, isotherms, kinetics, thermodynamics, and ANN modeling during phenol adsorption. *Groundwater for Sustainable Development*, 23. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2023.101020>
- Ruthven, D. M. (Douglas M. (1984a). *Principles of adsorption and adsorption processes*. Wiley.
- Ruthven, D. M. (Douglas M. (1984b). *Principles of adsorption and adsorption processes*. Wiley.
- Samuel, O., Othman, M. H. D., Kamaludin, R., Sinsamphanh, O., Abdullah, A., Puteh, M. H., Kurniawan, A., Li, T., Ismail, A. F., Rahman, M. A., Jaafar, J., El-badawy, T., & Mamah, S. C. (2022). S0301479722001293. *Journal of Environmental Management*, 1–23.
- Sanavi Fard, M., Ehsani, A., & Soleimani, F. (2023a). Optimization of Toluenediamine degradation in synthetic wastewater by a UV/H₂O₂ process using full factorial design. *Water Resources and Industry*, 30. <https://doi.org/10.1016/j.wri.2023.100218>
- Sanavi Fard, M., Ehsani, A., & Soleimani, F. (2023b). Treatment of synthetic textile wastewater containing Acid Red 182 by electro-Peroxone process using RSM. *Journal of Environmental Management*, 344. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.118379>
- Sellaoui, L., Kehili, M., Lima, E. C., Thue, P. S., Bonilla-Petriciolet, A., Lamine, A. Ben, Dotto, G. L., & Erto, A. (2019). Adsorption of phenol on microwave-assisted activated carbons: Modelling and interpretation. *Journal of Molecular Liquids*, 274, 309–314. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.098>
- Sen Gupta, S., & Bhattacharyya, K. G. (2011). Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. In *Advances in Colloid and Interface Science* (Vol. 162, Issues 1–2, pp. 39–58). <https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.12.004>
- Shadnia, H., & Wright, J. S. (2008). Understanding the toxicity of phenols: Using quantitative structure-activity relationship and enthalpy changes to discriminate between possible mechanisms. *Chemical Research in Toxicology*, 21(6), 1197–1204. <https://doi.org/10.1021/tx800058r>
- Sharma, G., Dionysiou, D. D., Sharma, S., Kumar, A., Al-Muhtaseb, A. H., Naushad, M., & Stadler, F. J. (2019). Highly efficient Sr/Ce/activated carbon bimetallic

- nanocomposite for photoinduced degradation of rhodamine B. *Catalysis Today*, 335, 437–451. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.03.063>
- Sharma, P., Gaur, V. K., Gupta, S., Varjani, S., Pandey, A., Gnansounou, E., You, S., Ngo, H. H., & Wong, J. W. C. (2022). Trends in mitigation of industrial waste: Global health hazards, environmental implications and waste derived economy for environmental sustainability. *Science of the Total Environment*, 811. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152357>
- Shokri, A., Soleimani, F., & Sanavi Fard, M. (2022). The removal of COD in industrial wastewater by electro-persulfate process using central composite design. *Chemical Papers*, 76(11), 7133–7145. <https://doi.org/10.1007/s11696-022-02370-2>
- Shokrollahzadeh, S., Golmohammad, F., Naseri, N., Shokouhi, H., & Arman-Mehr, M. (2012). Chemical oxidation for removal of hydrocarbons from gas-field produced water. *Procedia Engineering*, 42, 942–947. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.07.487>
- Shoushtarian, F., Moghaddam, M. R. A., & Kowsari, E. (2020). Efficient regeneration/reuse of graphene oxide as a nanoadsorbent for removing basic Red 46 from aqueous solutions. *Journal of Molecular Liquids*, 312. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113386>
- Silva, D. N., Neto, A. A. E., Cunha, G. M. A., Chiavone Filho, O., & Nascimento, C. A. O. (2009). s_fernandes,+Ed+14+-+1-8. *Revista Brasileira de Ciências Ambientais*, 14, 1–8.
- Sing, K. S. W. (1982). INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY PHYSICAL CHEMISTRY DIVISION COMMISSION ON COLLOID AND SURFACE CHEMISTRY INCLUDING CATALYSIS SUBCOMMITTEE ON REPORTING GAS ADSORPTION DATA* REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS/SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. In *Pure & Appl.Chem* (Vol. 54, Issue 11).
- Sips, R. (1948). On the structure of a catalyst surface. *The Journal of Chemical Physics*, 16(5), 490–495. <https://doi.org/10.1063/1.1746922>
- Sobczyk, M., Muir, B., Skalny, M., Panek, R., Matusik, J., & Bajda, T. (2023). Fly ash-based zeolitic materials of different surface chemistry and texture: Insight into adsorption performance and mechanisms of aqueous BTEX removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(6). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111220>
- Stewart, M., & Arnold, K. (Eds.). (2011). Front matter. In *Produced Water Treatment Field Manual* (pp. i–ii). Gulf Professional Publishing. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-1-85617-984-3.00008-0>
- Sultana, M., Rownok, M. H., Sabrin, M., Rahaman, M. H., & Alam, S. M. N. (2022). A review on experimental chemically modified activated carbon to enhance dye and heavy metals adsorption. In *Cleaner Engineering and Technology* (Vol. 6). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100382>
- Ternero-Hidalgo, J. J., Rosas, J. M., Palomo, J., Valero-Romero, M. J., Rodríguez-Mirasol, J., & Cordero, T. (2016). Functionalization of activated carbons by HNO₃ treatment: Influence of phosphorus surface groups. *Carbon*, 101, 409–419. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.02.015>
- Thoma, J. E., Triggia, A., Correia, C., Verotti Filho, C., Xavier, J. A., Machado, J. C., de Paula, J. L., de Rossi, N. C., Pitombo, N. E., Gouvea, P. C., Carvalho, R., & Barragan, R. V. (2001). *Fundamentos_da_Engenharia_do_Petroleo*. 1–278. https://www.escolaelectra.com.br/alumni/biblioteca/Fundamentos_da_Engenharia_do_Petroleo.pdf

- Tibbetts, P. J. C., Buchanan, L. T., Gawel, L. J., & Large, R. (1992). *A COMPREHENSIVE DETERMINATION OF PRODUCED WATER COMPOSITION*.
- Toth, J. (2002). Adsorption theory, modeling and analysis. In *Surfactant science series: volume 107*. Marcel Dekker.
- 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).
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106674>
- Tripathi, A., & Rawat Ranjan, M. (2015). Heavy Metal Removal from Wastewater Using Low Cost Adsorbents. *Journal of Bioremediation & Biodegradation*, 06(06).
<https://doi.org/10.4172/2155-6199.1000315>
- Unesco, World Water Assessment Programme (United Nations), & UN-Water. (2015). *Water and climate change*.
- US EPA. (2002). *Phenol In Support of Summary Information on the Integrated Risk Information System (IRIS) CONTENTS-TOXICOLOGICAL REVIEW FOR PHENOL*. <http://www.epa.gov/iris.iii>
- Velu, M., Balasubramanian, B., Velmurugan, P., Kamyab, H., Ravi, A. V., Chelliapan, S., Lee, C. T., & Palaniyappan, J. (2021). Fabrication of nanocomposites mediated from aluminium nanoparticles/Moringa oleifera gum activated carbon for effective photocatalytic removal of nitrate and phosphate in aqueous solution. *Journal of Cleaner Production*, 281. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124553>
- Verma, B., & Balomajumder, C. (2020). Surface modification of one-dimensional Carbon Nanotubes: A review for the management of heavy metals in wastewater. In *Environmental Technology and Innovation* (Vol. 17). Elsevier B.V.
<https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100596>
- Vieira, Y., dos Santos, J. M. N., Georgin, J., Oliveira, M. L. S., Pinto, D., & Dotto, G. L. (2022). An overview of forest residues as promising low-cost adsorbents. *Gondwana Research*, 110, 393–420. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2021.06.018>
- Vieira, Y., Netto, M. S., Lima, É. C., Anastopoulos, I., Oliveira, M. L. S., & Dotto, G. L. (2022). An overview of geological originated materials as a trend for adsorption in wastewater treatment. *Geoscience Frontiers*, 13(1).
<https://doi.org/10.1016/j.gsf.2021.101150>
- Vieira, Y., Schnorr, C., Piazza, A. C., Netto, M. S., Piccini, W. M., Franco, D. S. P., Mallmann, E. S., Georgin, J., Silva, L. F. O., & Dotto, G. L. (2022). An advanced combination of density functional theory simulations and statistical physics modeling in the unveiling and prediction of adsorption mechanisms of 2,4-D pesticide to activated carbon. *Journal of Molecular Liquids*, 361.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119639>
- Vieyra, H., Molina-Romero, J. M., Calderón-Nájera, J. de D., & Santana-Díaz, A. (2022). Engineering, Recyclable, and Biodegradable Plastics in the Automotive Industry: A Review. In *Polymers* (Vol. 14, Issue 16). MDPI.
<https://doi.org/10.3390/polym14163412>
- Vijayaraghavan, K., Padmesh, T. V. N., Palanivelu, K., & Velan, M. (2006). Biosorption of nickel(II) ions onto Sargassum wightii: Application of two-parameter and three-parameter isotherm models. *Journal of Hazardous Materials*, 133(1–3), 304–308.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.10.016>
- Waly, S. M., El-Wakil, A. M., El-Maaty, W. M. A., & Awad, F. S. (2021). Efficient removal of Pb(II) and Hg(II) ions from aqueous solution by amine and thiol modified activated carbon. *Journal of Saudi Chemical Society*, 25(8).
<https://doi.org/10.1016/j.jscs.2021.101296>

- Wan Ngah, W. S., Teong, L. C., Wong, C. S., & Hanafiah, M. A. K. M. (2012). Preparation and characterization of chitosan-zeolite composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 125(3), 2417–2425. <https://doi.org/10.1002/app.36503>
- Wang, J., & Guo, X. (2020). Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. In *Journal of Hazardous Materials* (Vol. 390). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122156>
- Wasi, S., Tabrez, S., & Ahmad, M. (2013). Toxicological effects of major environmental pollutants: An overview. In *Environmental Monitoring and Assessment* (Vol. 185, Issue 3, pp. 2585–2593). <https://doi.org/10.1007/s10661-012-2732-8>
- Wen, H. M., Liao, C., Li, L., Alsalmeh, A., Allothman, Z., Krishna, R., Wu, H., Zhou, W., Hu, J., & Chen, B. (2019). A metal-organic framework with suitable pore size and dual functionalities for highly efficient post-combustion CO₂ capture. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(7), 3128–3134. <https://doi.org/10.1039/c8ta11596f>
- Xavier, C. S. F., Vieira, F. F., Bandeira, A. de A. e S., Do Nascimento, K. K. R., De Almeida, M. M., Leite Neta, O. P., & De Oliveira, I. V. C. (2023). Tratamento de ambientes aquáticos: revisão sobre a adsorção do herbicida glifosato. *CONTRIBUCIONES A LAS CIENCIAS SOCIALES*, 16(12), 31935–31955. <https://doi.org/10.55905/revconv.16n.12-172>
- Xiao, R., Yang, W., Cong, X., Dong, K., Xu, J., Wang, D., & Yang, X. (2020). Thermogravimetric analysis and reaction kinetics of lignocellulosic biomass pyrolysis. *Energy*, 201. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.117537>
- Xiao, Z., Meng, J., Li, Q., Zhang, X., Liu, Z., Wen, B., Han, C., & Mai, L. (2018). General and precise carbon confinement of functional nanostructures derived from assembled metal-phenolic networks for enhanced lithium storage. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(38), 18605–18614. <https://doi.org/10.1039/c8ta06279j>
- Xu, M., Liu, J., Hu, K., Xu, C., & Fang, Y. (2016). Nickel(II) removal from water using silica-based hybrid adsorbents: Fabrication and adsorption kinetics. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 24(10), 1353–1359. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2016.05.028>
- Yan, J., Lei, Z., Li, Z., Wang, Z., Ren, S., Kang, S., Wang, X., & Shui, H. (2020). authorization. *Fuel*, 1–9.
- Yoon, S. Y., Lee, C. G., Park, J. A., Kim, J. H., Kim, S. B., Lee, S. H., & Choi, J. W. (2014). Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies for phosphate adsorption to magnetic iron oxide nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, 236, 341–347. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.053>
- Zhai, J., Ma, H., Liao, J., Rahaman, M. H., Yang, Z., & Chen, Z. (2018). Comparison of Fenton, ultraviolet–Fenton and ultrasonic–Fenton processes on organics and colour removal from pre-treated natural gas produced water. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 15(11), 2411–2422. <https://doi.org/10.1007/s13762-017-1604-8>
- Zhang, J., Fu, X., Cai, W., Li, Z., Hu, X., Gao, R., Tian, X., Dong, C., & Hu, Y. (2023). Surface functionalization of zirconium phosphate via sol-gel chemistry for optimizing fire safety and mechanical property of epoxy/intumescent flame retardant composites. *Thermochimica Acta*, 729. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2023.179609>
- Zhang, Y., Cai, P., Cheng, G., & Zhang, Y. (2022). A Brief Review of Phenolic Compounds Identified from Plants: Their Extraction, Analysis, and Biological Activity. In *Natural Product Communications* (Vol. 17, Issue 1). SAGE Publications Inc. <https://doi.org/10.1177/1934578X211069721>
- Zhou, J., Saeidi, N., Wick, L. Y., Kopinke, F. D., & Georgi, A. (2021). Adsorption of polar and ionic organic compounds on activated carbon: Surface chemistry matters.

- Science of the Total Environment*, 794.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148508>
- Zhou, M., Zhang, J., & Sun, C. (2017). Occurrence, ecological and human health risks, and seasonal variations of phenolic compounds in surface water and sediment of a potential polluted river basin in China. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 14(10). <https://doi.org/10.3390/ijerph14101140>
- Zhou, Y., Ma, Y., Ma, Z., Ma, Q., Li, Z., & Wang, S. (2024a). Theoretical exploration of the phenolic compounds' inhibition mechanism of heterocyclic aromatic amines in roasted beef patties by density functional theory. *Food Research International*, 186. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2024.114394>
- Zhou, Y., Ma, Y., Ma, Z., Ma, Q., Li, Z., & Wang, S. (2024b). Theoretical exploration of the phenolic compounds' inhibition mechanism of heterocyclic aromatic amines in roasted beef patties by density functional theory. *Food Research International*, 186. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2024.114394>
- Zolfi Bavariani, M., Ronaghi, A., & Ghasemi, R. (2019). Influence of Pyrolysis Temperatures on FTIR Analysis, Nutrient Bioavailability, and Agricultural use of Poultry Manure Biochars. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 50(4), 402–411. <https://doi.org/10.1080/00103624.2018.1563101>
- Zou, Y., & Yang, T. (2019). Rice husk, rice husk ash and their applications. In *Rice Bran and Rice Bran Oil: Chemistry, Processing and Utilization* (pp. 207–246). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812828-2.00009-3>

ANEXO A

Durante o período de mestrado, foi produzido o trabalho intitulado: “*Evaluation of the adsorptive capacity of modified activated carbon from industrial waste for treatment of produced water*”, apresentado na forma de banner no 14º Encontro Brasileiro sobre Adsorção realizado na cidade de Brasília nos dias 23 a 25 de novembro de 2022. Além disso, os resultados principais produzidos culminaram no artigo publicado na revista *Separation and Purification Technology*, classificada como Qualis A1 para a área de engenharias II, com fator de impacto de 8.6 e site score 12.7.

Separation and Purification Technology 347 (2024) 127623



Contents lists available at [ScienceDirect](https://www.sciencedirect.com)

Separation and Purification Technology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/seppur



Purified residues from the production of biogenic silica as resources for the remediation of oilfield produced water: A strategy for phenol removal

Mirela Araujo Reis^a, Bárbara Luiza Brandenburg dos Santos^a, Larissa Crestani^a, Luis Felipe Oliveira Silva^{b,*}, Kátia da Boit Martinello^b, Sonaimuthu Mohandoss^c, Naushad Ahmad^d, Yasmin Vieira^a, Guilherme Luiz Dotto^{a,*}

^a Research Group on Adsorptive and Catalytic Process Engineering (ENGEPAC), Federal University of Santa Maria, Av. Roraima, 1000-7, 97105-900 Santa Maria, RS, Brazil

^b Universidad De La Costa, Calle 58 # 55-66, 080002 Barranquilla, Atlántico, Colombia

^c School of Chemical Engineering, Yeungnam University, Gyeongsan 38541, Republic of Korea

^d Department of Chemistry, College of Science, King Saud University, Riyadh 11451, Saudi Arabia